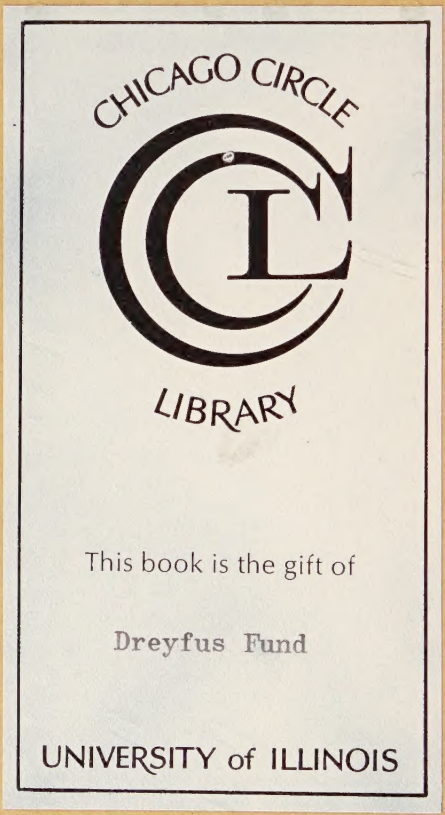
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



QD
1
A716
ser. B
v. 4
JULY – DEC.
1959
PER

Nos 7-8 JUILLET-AOUT 1959

TREIZIÈME SÉRIE

des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES

DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE, P. LEBEAU
ET G. CHAUDRON

TOME 4 II

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

PUBLICATION ÉDITÉE AVEC LE CONCOURS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Publication périodique bimestrielle.

SOMMAIRE des Nos 7-8 — JUILLET-AOUT 1959

Études physico-chimiques sur le tartrate de plomb, par Wahid V. Malik et S. M. Fazlur Rahman 657

Anisotropie moléculaire et orientation des cycles benzéniques dans les molécules polyphényliques, par Pierre Bothorel . 669

Contribution à la connaissance de la réduction de l'anhydride borique, par Alfred Erb 713

Orientation de la réaction de β-cétolisation mixte en milieu basique, par Robert Luft 745

Préparation et définition du nitrure de silicium, par Michel Billy 795

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL (1959)

France et Communauté Française . . . . 6.500 fr.

Règlement par chèque bancaire, chèque postal (Compte n° 599, Paris) ou mandat.

Belgique et Luxembourg . . . . . 900 fr. belges.
Autres Pays. . . . . 18 $ U.S.A.

Prix également payables dans les autres monnaies, au cours des règlements commerciaux du jour du paiement.

Règlement par l'une des voies suivantes

a) Chèque sur Paris d'une banque officielle,
b) Virement par banque sur compte étranger,
c) Mandat international.

Changement d'adresse : 50 fr.

ADMINISTRATION ET PUBLICITÉ :

LIBRAIRIE MASSON ET Cie,
120, Boulevard Saint-Germain, PARIS (VIe)

Tél. : Danton 56-11 et Odéon 70-81

Les auteurs des Mémoires reçoivent gratuitement 50 tirages à part avec la pagination des ANNALES. Ils ne peuvent en faire tirer un plus grand nombre, même à leurs frais, sauf lorsqu'il s'agit d'une thèse (maximum : 250 exemplaires). En aucun cas, les tirages à part ne peuvent être mis dans le commerce.

ÉTUDES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE TARTRATE DE PLOMB

Par Wahid V. MALIK et S. M. Fazlur RAHMAN

PREMIÈRE PARTIE

Titrages conductimétriques et thermométriques

ENTRE L'ACÉTATE DE PLOMB ET L'ACIDE TARTRIQUE EN MILIEUX AQUEUX ET HYDROALCOOLIQUE

Le fait que l'acide tartrique et ses sels de métaux alcalins ont tendance à former des complexes avec les sels de métaux lourds est bien connu. Ces dernières années, les références à des travaux poursuivis sur ce sujet sont nombreuses. Delax (1) a entrepris l'étude électrométrique des complexes formés entre les acides tartrique et maléique, et les ions métalliques bivalents. Son travail montre de façon évidente la présence en solution de complexes définis du tellure, du zinc, du cadmium, du plomb, du cuivre, du fer, du nickel et du cobalt, complexes dans lesquels le métal porte un atome d'hydrogène et un groupement oxhydrile dans le cas de l'acide maléique, ou deux groupements oxhydriles dans le cas de l'acide tartrique. Anokin (2) a étudié le processus de formation des composés complexes entre le tartrate de sodium et le nitrate de plomb en faisant varier l'acidité du milieu, et les formules des produits obtenus ont été déterminées. Il a été montré que les groupements — COOH et — OH de l'acide tartrique intervenaient l'un et l'autre dans le processus de formation du complexe. Un excès de tartrate de sodium conduisait au complexe interne $NaPbC_4H_3O_6$ soluble, et pour une solution neutralisée avec de la soude caustique, une formation partielle du complexe soluble $Na_2PbC_4H_2O_6$ a été observée.

Pyantnitsitic (3) a fait une étude polarographique et potentiométrique des complexes du tartrate de plomb. Il a observé que dans les solutions

de tartrates alcalins, le déplacement du potentiel de demi-palier et le changement de concentration de l'ion plomb étaient proportionnels au carré de la concentration en ions H^+. La formule $Pb(OCH.COO)_2$ a été attribuée au composé formé. La constante d'équilibre de la réaction, dans laquelle ce composé s'est formé, a été déterminée par voie potentiométrique et polarographique : on a trouvé respectivement $2{,}1 \times 10^{13}$ et $3{,}2 \times 10^{14}$. Reihlen (4) a observé que le nombre de phases du système, acide tartrique, alcali et sels de métaux lourds peut s'expliquer en supposant que l'acide tartrique forme quatre ions différents suivant le *p*H de la solution, chacun de ces radicaux ioniques formant des sels complexes caractéristiques. Les ions apparaissent dans les zones de *p*H suivantes :

$$3{,}0 - 4{,}3 - H_3T^{-1}\ ;\ 4{,}3 - 11{,}4 - H_2T^{-2}\ ;\ 11{,}4 - 12{,}7 - HT^{-3}$$
et au-delà HT^{-4}.

D'après ce qui précède, il apparaît que, bien qu'on dispose de données expérimentales suffisantes sur les complexes du plomb et de l'acide tartrique dans des milieux d'acidité variés, l'étude de la composition du précipité formé par interaction de l'acétate de plomb et de l'acide tartrique est sans doute très peu avancée. Récemment précipitée, cette substance blanche et cristalline se dissout dans un léger excès d'ammoniaque, et donne à la dialyse d'abord un sel, puis un gel d'oxyde de plomb. Dans cette note sont décrits nos résultats sur les titrages conductimétriques et thermométriques de l'acide tartrique et de l'acétate de plomb. Ces titrages ont été effectués en milieu aqueux et aussi en milieu hydroalcoolique, en vue d'étudier les propriétés du précipité, et les facteurs qui peuvent être directement, ou indirectement, à l'origine de l'obtention d'un sel d'oxyde de plomb quand on dialyse ce composé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solutions d'acétate de plomb et d'acide tartrique ont été préparées en dissolvant des échantillons recristallisés des réactifs dans de l'eau de conductibilité. Leurs titres ont été déterminés en dosant le plomb comme chromate de plomb, et l'acide tartrique volumétriquement. Des solutions de titre N/10 ont été ainsi obtenues, et diluées avec de l'eau de conductibilité pure pour obtenir des solutions de titre voulu.

Les titrages conductimétriques ont été effectués en utilisant le pont universel de Kohlrausch (W. C. Pye Ltd., Cambridge) avec un oscillateur et un écouteur. Les électrodes de la cellule électrolytique ont été recouvertes de noir de platine, pour diminuer l'effet de polarisation. Il a été effectué des titrages dans les deux sens : dans le sens direct (acide tartrique dans la cellule électrolytique) et en sens inverse (acétate de plomb dans la cellule électrolytique : 1° titrages d'acide tartrique M/10,

M/20 et M/40 avec de l'acétate de plomb M/10 ; 2° titrages d'acétate de plomb M/10, M/20, M/40 avec de l'acide tartrique M/10. La concentration de l'alcool dans la cellule a été variée de 0 p. 100 à 30 p. 100. On a appliqué des corrections de volume (1) (Davies et Taylor, chap. XIII)

Fig. 1.

en multipliant la conductance observée par V/20, où V est le volume total après chaque addition de la burette, et 20 cm³ désigne le volume de réactif pris initialement dans la cellule. Tous les titrages ont été effectués à $25 \pm 0{,}1°$C.

Pour les titrages thermométriques, les deux solutions avant titrage

(1) Davies, *The conductivity of solutions*; Taylor, *Treatise on physical chemistry*.

ont été placées pendant environ 1 heure dans un thermostat maintenu à la température de la pièce. La solution à titrer était placée dans une petite fiole Dewar, laquelle à son tour était placée dans un grand réci-

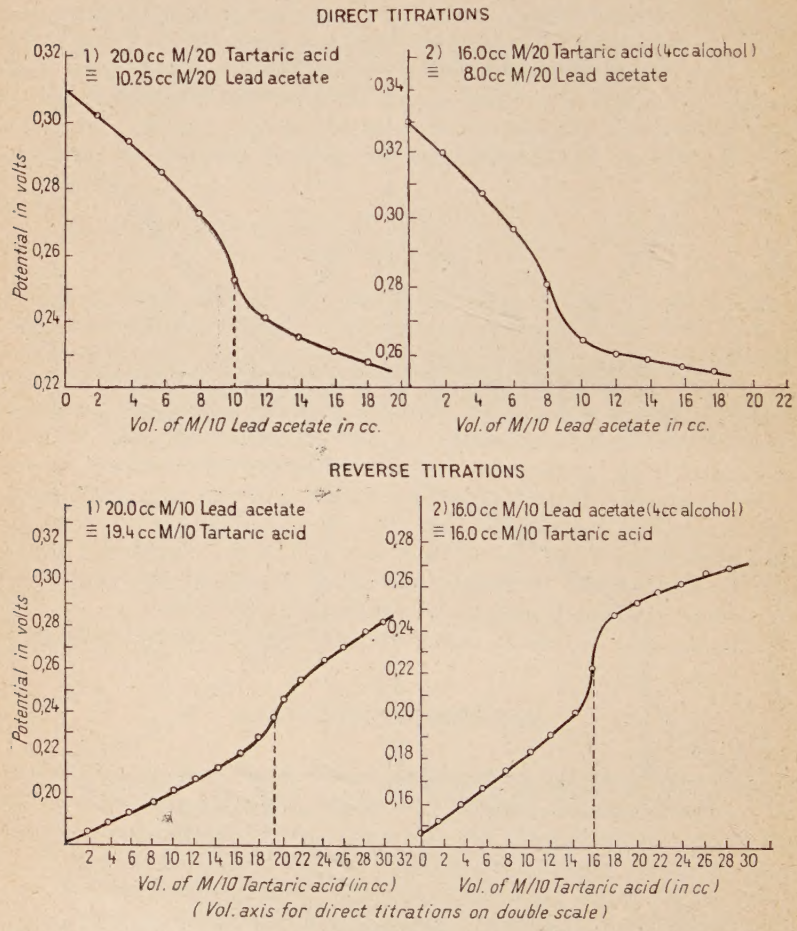


Fig. 2.

pient avec un revêtement de feutre de tous côtés. La burette était entièrement entourée d'amiante sauf une petite partie, ménagée pour les observations. La partie exposée du thermomètre de Beckmann, et l'agitateur étaient aussi enveloppés d'amiante, en vue de réduire les échanges de température avec l'extérieur. Le point d'équivalence était relevé quand on observait un changement important dans la température.

La méthode s'est révélée très bien adaptée aux titrages en milieu aqueux, mais en milieu hydroalcoolique ont surgi des difficultés dues aux grands échanges de chaleur lors du mélange de l'alcool avec la solution. La méthode consistant à ajouter les lectures obtenues par titrage, et celles obtenues en ajoutant la solution de la burette, à l'alcool contenu dans la fiole, n'a donné aucun résultat valable.

Le procédé qu'on a trouvé commode consiste à laisser s'écouler suffi-

TABLEAU I. — *Titrages dans le sens direct.*

Vol. acide tartrique	Vol. alcool ajouté	Vol. $PbAc_2$ pour 20 cm³ comme d'après courbes conductimétriques	Vol. $PbAc_2$ pour 20 cm³ comme d'après courbes thermométriques
20 cm³ M/10	0 cm³	20,8 cm³ M/10	21,2 cm³ M/10
18 cm³ M/10	2 cm³	21,0 cm³ M/10	20,6 cm³ M/10
16 cm³ M/10	4 cm³	20,4 cm³ M/10	20,0 cm³ M/10
14 cm³ M/10	6 cm³	20,2 cm³ M/10	
20 cm³ M/20	0 cm³	21,0 cm³ M/20	21,0 cm³ M/20
18 cm³ M/20	2 cm³	20,9 cm³ M/20	20,8 cm³ M/20
16 cm³ M/20	4 cm³	20,6 cm³ M/20	20,2 cm³ M/20
14 cm³ M/20	6 cm³	20,2 cm³ M/20	
20 cm³ M/40	0 cm³	22,0 cm³ M/40	21,2 cm³ M/20
18 cm³ M/40	2 cm³	22,2 cm³ M/40	20,6 cm³ M/20
16 cm³ M/40	4 cm³	20,2 cm³ M/40	20,2 cm³ M/20
14 cm³ M/40	6 cm³	20,0 cm³ M/40	

TABLEAU II. — *Titrages en sens inverse.*

Vol. acétate de plomb	Vol. alcool ajouté	Vol. acide tartrique pour 20 cm³ comme d'après les courbes conductimétriques	Vol. acide tartrique pour 20 cm³ d'après courbes thermométriques
20 cm³ M/10	0 cm³	22,0 cm³ M/10	21,4 cm³ M/10
18 cm³ M/10	2 cm³	21,6 cm³ M/10	20,8 cm³ M/10
16 cm³ M/10	4 cm³	21,2 cm³ M/10	20,3 cm³ M/10
14 cm³ M/10	6 cm³	20,6 cm³ M/10	
20 cm³ M/20	0 cm³	22,0 cm³ M/20	21,4 cm³ M/20
18 cm³ M/20	2 cm³	22,0 cm³ M/20	19,8 cm³ M/20
16 cm³ M/20	4 cm³	21,0 cm³ M/20	20,5 cm³ M/20
14 cm³ M/20	6 cm³	20,4 cm³ M/20	
20 cm³ M/40	0 cm³	21,0 cm³ M/40	21,0 cm³ M/40
18 cm³ M/40	2 cm³	20,4 cm³ M/40	20,6 cm³ M/40
16 cm³ M/40	4 cm³	20,0 cm³ M/40	20,2 cm³ M/40
14 cm³ M/40	6 cm³	20,0 cm³ M/40	

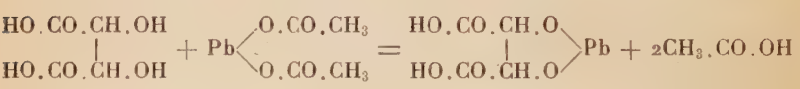
samment de temps après chaque addition pour qu'une valeur constante puisse être obtenue avec certitude.

Un résumé des expériences de titrages conductimétriques et thermométriques figure dans les tableaux I et II : des courbes de titrage caractéristiques, une pour chaque milieu, aqueux et hydroalcoolique, sont données dans la figure 1.

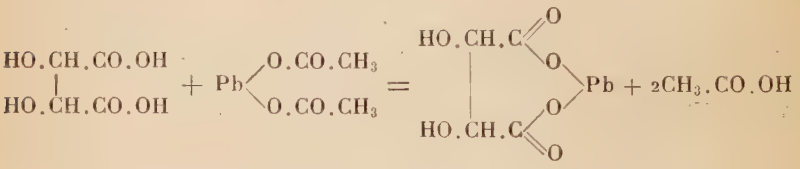
DISCUSSION

Les réactions entre l'acétate de plomb et l'acide tartrique dans différentes conditions d'acidité du milieu peuvent être représentées comme suit :

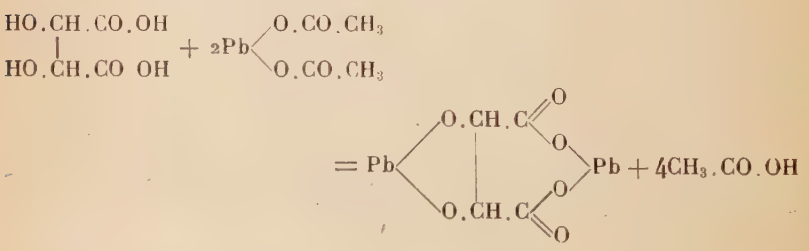
1° Milieu alcalin :



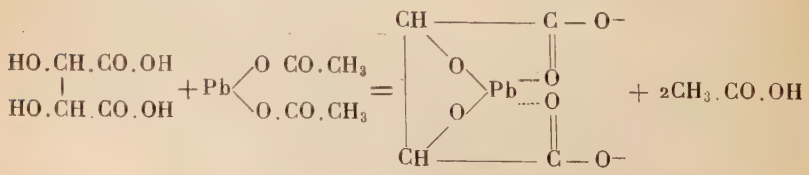
2° Milieu acide :



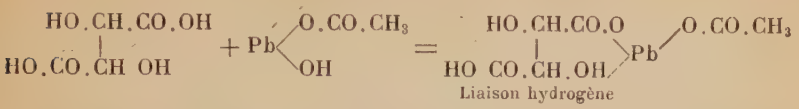
3° Remplacement de H, de OH et de CO.OH :



4° Formation d'un complexe :



5° Avec l'acétate basique :



Des résultats expérimentaux, conductimétriques et thermométriques, on peut tirer les conclusions suivantes :

I. — La précipitation du tartrate de plomb peut être représentée soit par l'équation 1, soit par l'équation 2 ;

II. — C'est seulement en milieu hydroalcoolique que des valeurs égales à la valeur théorique (20 cm^3) sont obtenues à la fois pour le titrage direct et pour le titrage inverse ;

III. — La valeur théorique n'est pas approchée même en présence de 10 p. 100 d'alcool, comme on peut le voir d'après les données des titrages conductimétriques.

L'écart entre la valeur théorique et les valeurs observées en milieu aqueux peut être attribué à différents facteurs influençant les propriétés et la composition du complexe fraîchement précipité. Ces facteurs peuvent être sa capacité d'adsorption et son comportement hydrolytique. Les valeurs élevées en milieu aqueux peuvent être dues à l'adsorption par le précipité de l'ion plomb (quand l'acétate de plomb est ajouté à l'acide tartrique) et de l'ion tartrate (quand l'acide tartrique est ajouté à l'acétate de plomb). Dans ce cas une plus grande quantité de corps réagissants serait nécessaire pour que la réaction soit complète. La tendance à l'adsorption est contrariée en milieu hydroalcoolique, d'où l'obtention de valeurs qui approchent les valeurs théoriques.

Bien qu'aucune preuve de l'hydrolyse du précipité ne soit fournie par ces expériences, la possibilité que le précipité possède des propriétés hydrolytiques considérables ne peut être exclue, compte tenu de ce que le précipité, soumis à une dialyse prolongée, tend à donner un sel d'oxyde de plomb.

Une confirmation et un meilleur aperçu de la composition et des propriétés du complexe fraîchement précipité sont obtenus grâce à la potentiométrie (voir la partie II).

Les auteurs sont reconnaissants à M. Sirajuddin, M. Sc., qui a répété une partie de ce travail. Ils remercient également le professeur M. O. Farooq, Directeur du Département, pour le vif intérêt qu'il a porté au déroulement de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. L. Delax. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **35**, 314.
(2) N. A. Anokin. — *Acta Univ. Voronej (U.R.S.S.)*, 1939, **11**, 35.
(3) I. V. Pyantnitsitic. — *Zhur. Anal. Khim.*, 1948, **3**, 331.
(4) H. Reihlen. — *Z. anorg. Chem.*, 1948, **257**, 340.

DEUXIÈME PARTIE

Titrages potentiométriques

ENTRE L'ACÉTATE DE PLOMB ET L'ACIDE TARTRIQUE EN MILIEU AQUEUX ET HYDROALCOOLIQUE

Poursuivant nos investigations sur la composition du précipité de tartrate de plomb (voir I^re^ partie), nous avons effectué des titrages potentiométriques entre l'acétate de plomb et l'acide tartrique, en milieu aqueux et en milieu hydroalcoolique, afin de confirmer les résultats précédents, et de jeter quelque lumière sur le comportement hydrolytique du complexe fraîchement précipité.

La réaction entre l'acétate de plomb et l'acide tartrique peut être considérée comme une réaction de déplacement, dans laquelle l'acide fort (l'acide tartrique $Ka = 9{,}7 \times 10^{-4}$), déplace un acide faible (l'acide acétique $Ka = 1{,}75 \times 10^{-5}$) de ses sels. On peut représenter la réaction ainsi :

$$\underset{\text{base}}{(Pb^{++})Ac_2^-} + \underset{\text{acide}}{(H_3O)_2^+T^{--}} = \underset{\text{acide}}{2HAc} + 2H_2O + \underset{\text{base}}{(Pb^{++}T^{--})}$$

On peut donc considérer la réaction comme la neutralisation de la base faible (ions acétate) par un acide fort (acide tartrique). Comme la constante de dissociation de l'ion acétate est $5{,}7 \times 10^{-10}$ $\left(K_{Ac} = \frac{Kw}{Ka}\right)$, l'acétate de plomb peut être titré de façon satisfaisante au moyen de l'acide tartrique, en utilisant une électrode à la quinhydrone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les réactifs utilisés ont été préparés de façon analogue à celle décrite dans la première partie. Le potentiomètre à vernier de Tinsley, avec une échelle lumineuse (lamp-scale) et un dispositif galvanométrique, a

été employé pour les mesures de f. e. m. Les titrages ont été effectués en plaçant 20 cm³ de la solution saline dans un bécher avec une pincée de quinhydrone dissoute autant que possible par agitation. Une électrode de platine poli plongeait dans le bécher ; le potentiel de la solution a été déterminé par rapport à celui d'une électrode au calomel. Toutes précautions ont été prises pour lire le potentiel quand il devenait constant : cette précaution était nécessaire, car dans quelques cas, le potentiel mettait un certain temps à prendre une valeur fixe. On a effectué des titrages dans les deux sens : 1° dans le sens direct, en titrant l'acide tartrique M/10, M/20 et M/40 par l'acétate de plomb M/10 ; 2° dans le sens inverse, en titrant l'acétate de plomb M/10, M/20, M/40 par l'acide tartrique M/10. On a fait varier la concentration de l'alcool dans le bécher de 0 à 30 p. 100 et la température a été maintenue à 25 ± 0,1° C. Les résultats des observations sont donnés ci-dessus sous forme condensée. Des courbes de titrage caractéristiques, une pour le milieu aqueux et une pour le milieu hydroalcoolique, sont données figure 2.

Titrages dans le sens direct. — Les titrages montrent que la chute de potentiel près du point final n'était pas assez importante pour donner une inflexion très marquée. Les variations du potentiel au point final en milieu hydroalcoolique étaient plus ou moins du même ordre qu'en milieu aqueux. Les observations pour un tel ensemble (20 cm³ d'acide tartrique M/20 par de l'acétate de plomb M/10) sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Vol. d'acide tartrique	Vol. alcool ajouté	Vol. $PbAc_2$ pour 20 cm³ d'après les courbes potentiométriques	Zone de *p*H
20 cm³ M/20	0 cm³	20,5 cm³ M/20	1,89 à 2,96
18 cm³ M/20	2 cm³	20,4 cm³ M/20	2,08 à 3,11
16 cm³ M/20	4 cm³	20,0 cm³ M/20	2,25 à 3,25
14 cm³ M/20	6 cm³	20,0 cm³ M/20	2,34 à 3,40

Titrages en sens inverse. — Comme dans les titrages directs, la chute de potentiel près du point final n'était pas importante, bien qu'on puisse localiser le point d'inflexion. Cependant, en augmentant la concentration d'alcool dans la solution, des inflexions très accusées ont pu être réalisées. La zone de *p*H pour ces titrages était différente de celle pour les titrages directs. Les observations suivantes ont été obtenues.

TABLEAU II

Vol. acétate de plomb	Vol. alcool ajouté	Vol. acide tartrique pour 20 cm³ d'après les courbes potentiométriques	Zone de *p*H
20 cm³ M/10	0 cm³	19,4 cm³	5,02 à 3,48
18 cm³ M/10	2 cm³	19,3 cm³	4,08 à 2,78
16 cm³ M/10	4 cm³	20,0 cm³	4,02 à 2,43
14 cm³ M/10	6 cm³	20,0 cm³	4,06 à 2,39
20 cm³ M/20	0 cm³	20,4 cm³	4,00 à 2,78
18 cm³ M/20	2 cm³	20,9 cm³	4,04 à 2,30
16 cm³ M/20	4 cm³	20,0 cm³	4,82 à 2,34
14 cm³ M/20	6 cm³	20,1 cm³	4,80 à 2,38
20 cm³ M/40	0 cm³	20,4 cm³	4,85 à 2,88
18 cm³ M/40	2 cm³	20,9 cm³	4,00 à 2,08
16 cm³ M/40	4 cm³	19,8 cm³	4,00 à 2,53
14 cm³ M/40	6 cm³	20,0 cm³	5,00 à 2,53

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux de la potentiométrie ont conduit aux conclusions suivantes : 1° la propriété du précipité (frais) de tartrate de plomb d'adsorber les ions plomb et tartrate n'a pu être démontrée d'après les titrages potentiométriques, puisqu'aucune croissance ou décroissance uniforme dans les valeurs du titre n'est observée quand on passe du milieu aqueux au milieu alcoolique. Aussi, comme les titrages directs n'ont pu être effectués avec succès, on n'a pu obtenir aucune conclusion concernant l'adsorption des ions plomb par le précipité ; 2° les valeurs du titre en milieu hydroalcoolique (au delà de 10 p. 100 d'alcool) approchent la valeur théorique (on obtient 20 cm³ dans la plupart des cas). Ceci confirme les résultats obtenus par conductimétrie et thermométrie.

Comme cela a été constaté plus haut, la réaction entre l'acétate de plomb et l'acide tartrique peut être considérée comme une réaction de neutralisation d'une base faible par un acide fort. De telles réactions ont lieu habituellement entre *p*H 4 (base très faible) et 10 (base faible). Il en résulte évidemment que les titrages directs ne peuvent avoir grande valeur dans ces conditions puisque le *p*H varie de 1,9 à 3,4. Par contre, les titrages en sens inverse (acétate de plomb dans le bécher) devraient réussir puisque l'intervalle de *p*H s'étend de 5 à 2,4.

Les valeurs du pH pour le milieu aqueux et pour le milieu hydro-alcoolique sont aussi du même ordre, et c'est ce qui devrait se produire puisque des bases anioniques comme CH_3COO^- se dissocient plus ou moins jusqu'au même point dans l'eau et dans l'alcool.

Bien que la conductimétrie et la thermométrie n'aient fourni aucune indication quant au comportement hydrolytique du complexe fraîchement précipité, les titrages potentiométriques se sont révélés d'une très grande valeur pour en faire la preuve, comme on peut le voir d'après les considérations suivantes. Pendant la neutralisation d'une base faible, la valeur de K_w est importante, comme on peut le voir sur la relation :

$$p\mathrm{H} = p\mathrm{K}_w - p\mathrm{OH} = p\mathrm{K}_w - p\mathrm{K}_b - \log \frac{\text{sel}}{\text{base}}.$$

Un abaissement de K_w (c'est-à-dire une augmentation de pK_w) sera accompagné d'une augmentation du pH. Si donc le produit ionique de l'eau peut être diminué d'une façon quelconque, il y aura un changement brutal de la valeur du pH au point d'équivalence et la partie basique et la partie acide des courbes de neutralisation seront dessinées bien distinctement et le point d'inflexion sera plus accusé. Ceci peut aussi se produire quand l'hydrolyse du sel formé par interaction de l'acide et de la base est diminuée. La constante d'hydrolyse du tartrate de plomb formé dans la réaction peut être représentée par K_w/K_b, et plus elle est petite, plus grand est le changement de pH. La diminution de la valeur de K_w/K_b peut être réalisée soit en augmentant K_b, soit en diminuant la valeur du produit ionique de l'eau. En titrant l'acétate de plomb par l'acide tartrique en milieu non aqueux, nous avons pu maintenir des conditions telles que le produit ionique de l'eau soit diminué.

Pour résumer nos recherches sur le tartrate de plomb fraîchement précipité, nous pouvons dire que l'acétate de plomb et l'acide tartrique réagissent en quantités équimoléculaires pour donner un composé où les deux atomes d'hydrogène des groupements carboxyle de l'acide tartrique sont remplacés par un ion plomb (cf. équation 2, I^re^ partie). Le précipité ainsi formé possède à la fois des propriétés d'adsorption et des propriétés hydrolytiques. Il peut adsorber les ions plomb aussi bien que les ions tartrate, et donc devrait être susceptible de passer à l'état colloïdal pour donner un sel chargé positivement ou négativement. L'addition d'un peu d'alcali, en détruisant l'acide libre du précipité, favorise la mise en évidence de son caractère hydrolytique. C'est pour cette raison qu'une dialyse prolongée peut transformer le précipité en un sel de peroxyde de plomb, et par suite en un gel du même composé.

Les auteurs sont reconnaissants à M. Sirajuddin, M. Sc., qui a effectué quelques expériences préliminaires. Ils remercient également le Professeur M. O. Farooq, Directeur du Département de Chimie, pour le vif intérêt qu'il a porté au développement de ce travail.

(Département de Chimie,
Université de Muslim, Aligahr, Indes) (1).

(1) Nous avons laissé les courbes avec les textes anglais des auteurs.

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3960. — 8-1959.

ANISOTROPIE MOLÉCULAIRE ET ORIENTATION DES CYCLES BENZÉNIQUES DANS LES MOLÉCULES POLYPHÉNYLIQUES (*)

Par Pierre BOTHOREL

SOMMAIRE

Introduction.

Chapitre premier. — *Méthodes et calculs.*

A. — *Méthodes.*

1) Étude de l'anisotropie optique moléculaire par diffusion Rayleigh.
Principe.
Technique des mesures optiques.
2) Réfraction moléculaire.
3) Anisotropies magnétiques.
4) Susceptibilité moyenne.

B. — *Calculs.*

Chapitre II. — *Molécules polyphényliques à noyaux insulés.*

A. — *Étude optique.*

1) Le dibenzyle (ou diphényléthane).
2) Polyphénylméthanes.
3) Polyphénylsilanes.
4) Tétraphénylméthane.

B. — *Étude magnétique du diphénylméthane.*

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 22 avril 1958 devant la Commission d'examen.

Chapitre III. — *Molécules polyphényliques à forte anisotropie.*

A. — *Polyphényles à noyaux directement liés.*

1) Le biphényle.
2) Les diphénylbenzènes.
3) Étude magnétique du 1-2 diphénylbenzène.

B. — *Polyphényles à atome central du groupe V.*

1) Orbitale du doublet libre.
2) Anisotropie optique.
3) Absorption ultra-violette.

C. — *Polyphényles à substituant polaire.*

1) Molécule simple à liaison polaire isotrope.
2) Molécule simple à liaison polaire anisotrope.
3) Molécule double à liaison isotrope.

Conclusion.

INTRODUCTION

Bien que connue depuis la fin du siècle dernier, la diffusion Rayleigh n'a intéressé pendant longtemps que peu de chercheurs, tant théoriciens qu'expérimentateurs. Cependant, en 1929, Cabannes (1) promettait « aux jeunes physiciens qui s'intéresseraient à l'étude de la diffusion de la lumière un champ immense à défricher et la certitude d'une abondante moisson ». Le succès immense que connaît aujourd'hui l'étude de la diffusion Rayleigh des solutions de macromolécules vérifie pleinement les prévisions de ce grand spécialiste. Mais en dehors de ce domaine si particulier la diffusion moléculaire de la lumière n'a connu jusqu'à présent que peu d'applications pratiques en physico-chimie.

En 1954, Rousset et Pacault (2) ont montré qu'elle pouvait être un instrument de choix pour la détermination de la structure et de l'état électronique des molécules polyphényliques en solution. La mesure des constantes de la diffusion Rayleigh conduit directement à l'anisotropie optique moléculaire, qui est en relation simple entre les polarisabilités optiques principales de la molécule. En comparant les anisotropies optiques expérimentales du polyphényle et du benzène, on peut calculer l'orientation des cycles benzéniques de la molécule sous certaines conditions.

Le but de notre travail fut d'appliquer la théorie de ces auteurs à un nombre important de molécules polyphényliques et de donner une interprétation théorique aux résultats obtenus (3). Par cette méthode nous avons pu mettre en évidence des interactions atomiques intramolé-

culaires et des délocalisations électroniques internucléaires dans diverses molécules polyphényliques.

Au cours de cet exposé, nous appellerons molécules polyphényliques ou polyphényles, des molécules dans lesquelles plusieurs cycles benzéniques sont liés directement (biphényle) ou indirectement (diphénylméthane), mais ne sont pas accolés (naphtalène). Chaque cycle est libre de tourner dans certaines limites par rapport au reste de la molécule et conserve parfois une indépendance électronique complète. Dans ce cas, chaque cycle est assimilable à une molécule de benzène, nous dirons qu'il est « insulé ».

En appliquant la méthode de Rousset et Pacault, nous avons déterminé l'orientation des cycles benzéniques dans des polyphényles à cycles insulés ; les forces d'attraction interatomiques maintiennent les cycles en contact. Nous avons observé que les distances minima entre atomes appartenant à des cycles différents dépendent du milieu (solide ou solution) et surtout de la composition atomique de la molécule.

Nous n'avons pu expliquer l'anisotropie optique expérimentale de certains polyphényles qu'en admettant l'existence d'une association bimoléculaire.

L'anisotropie optique d'autres molécules est trop importante pour qu'on puisse la retrouver à partir des polarisabilités principales des cycles benzéniques insulés. L'exaltation de l'anisotropie est due à une délocalisation électronique entre les cycles, directement ou par l'intermédiaire d'électrons libres.

Cette étude est composée de trois parties :

1° Les méthodes et calculs.
2° Les molécules polyphényliques à cycles insulés.
3° Les molécules polyphényliques à forte anisotropie.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes et calculs.

A. — *Méthodes.*

1. Étude de l'anisotropie optique moléculaire en solution par diffusion Rayleigh. — La diffusion de la lumière par un fluide transparent homogène s'explique, en première approximation, par les vibrations forcées qu'effectuent les électrons des molécules sous l'action du champ périodique de l'onde incidente. La lumière diffusée a la même fréquence que l'onde excitatrice (diffusion Rayleigh). Sous l'influence

du champ électrique $\vec{E}$, il apparaît un moment induit $\vec{M}$ dans chaque molécule. Si les oscillations électroniques sont de faible amplitude, le moment est une fonction linéaire du champ :

$$\vec{M} = \alpha \vec{E}.$$

α est la réfractivité moléculaire. Lorsque les molécules sont anisotropes, le moment induit n'est pas parallèle au champ incident. Dans ces conditions, la réfractivité est un tenseur du second ordre. Il existe cependant un système d'axes *oxyz* attaché à la molécule, pour lequel le moment induit est parallèle au champ dans les trois directions *ox*, *oy*, *oz* :

$$M_x = AE_x ; \qquad M_y = BE_y ; \qquad M_z = CE_z.$$

A, B, C sont les *réfractivités principales* de la molécule ;

ox, *oy*, *oz*, les axes principaux de réfractivité ; ils dépendent des symétries de la molécule.

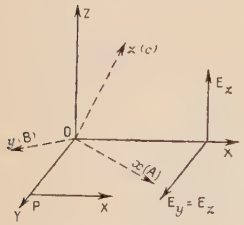


Fig. 1.

Soit un système d'axes trirectangles OXYZ. Un faisceau parallèle de lumière naturelle monochromatique, de longueur d'onde λ, se propage le long de l'axe OX.

Des molécules situées en O diffusent une onde secondaire dans toutes les directions. A l'aide d'un polariseur, on observe en P l'intensité i_x de la lumière diffusée le long de l'axe OY et polarisée selon une direction PX parallèle au faisceau incident.

En solution les molécules sont très rapprochées, le champ E agissant effectivement sur chaque molécule n'est pas le champ incident E_0. Si nous admettons l'approximation de la sphère de Lorentz, le champ effectif est égal à :

$$E = \frac{\mu^2 + 2}{3} E_0 \text{ ; où } \mu \text{ est l'indice du milieu.}$$

Dans ce cas la valeur moyenne du carré du moment induit dans la direction OX est :

$$\overline{M_x^2} = 2(A^2 + B^2 + C^2 - AB - BC - AC)(\mu^2 + 2)^2 \frac{E_z^2}{135}.$$

En assimilant la molécule à un oscillateur de Hertz, l'intensité diffusée, polarisée dans la direction PX est une fonction simple de $\overline{M_x^2}$:

$$i_x = \frac{8\pi^4}{\lambda 4} n V \overline{M_x^2}$$

où n est le nombre de molécules par centimètre cube, V, le volume total diffusant. Si la concentration du soluté est c, sa masse moléculaire, M :

$$n = \frac{c}{M}\,\mathcal{N}\,;\ \mathcal{N}\ \text{étant la constante d'Avogadro,}$$

d'où :

$$i_X = \frac{16\pi^4\mathcal{N}cV}{135\lambda^4 M}(\mu^2+2)^2(A^2+B^2+C^2-AB-BC-AC)E_Z^2.$$

i_X est l'intensité diffusée due à l'anisotropie des molécules de soluté. On définit *l'anisotropie optique moléculaire* par le rapport :

$$\Delta^2 = \frac{(A-B)^2+(B-C)^2+(C-A)^2}{2(A+B+C)^2}.$$

Si R_M est la réfraction moléculaire du soluté, on sait que :

$$R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = 4/3\,\pi\mathcal{N}\bar{\alpha}.$$

n est l'indice du soluté, d, sa densité, M, sa masse moléculaire ; $\bar{\alpha}$ est sa réfractivité moyenne :

$$\bar{\alpha} = \frac{A+B+C}{3}.$$

Des relations précédentes, on déduit immédiatement :

$$i_X = \frac{3\pi^2 cV}{5\lambda^4\mathcal{N}M}(\mu^2+2)^2\Delta^2 R_M^2 E_Z^2.$$

Appelons N *la constante de Lord Rayleigh* de la solution en lumière naturelle monochromatique ; c'est le rapport de l'intensité diffusée par unité de volume à l'éclairement reçu (E_Z^2). Soit ρ *le facteur de dépolarisation*, c'est-à-dire le rapport des intensités diffusées polarisées, l'une suivant PX et l'autre suivant PZ. On montre facilement que :

$$\frac{N\rho}{1+\rho} = \frac{i_X}{VE_Z^2} = \frac{3\pi^2 c}{5\lambda^4\mathcal{N}M}(\mu^2+2)^2\Delta^2 R_M^2.$$

Mais nous avons admis jusqu'à présent que seul le soluté était anisotrope. En général le solvant est lui-même anisotrope et il faut retrancher, à l'intensité diffusée par la solution, l'intensité diffusée due à l'anisotropie du solvant, d'où :

$$\Delta^2 R_M^2 = \frac{5\lambda^4\mathcal{N}M}{3\pi^2}\cdot\frac{1}{c(\mu^2+2)^2}\left[\frac{N\rho}{1+\rho} - \frac{N_0\rho_0}{1+\rho_0}\cdot\frac{c_0}{d_0}\right].$$

Tableau I

Composés en solution	$\Delta^2 R_M^2$ cm^6 $N_{éther}$ = 4,02.10^{-6} cm^{-1}	$\Delta^2 R_M^2$ cm^6 $N_{éther}$ = 6,00.10^{-6} cm^{-1}	m^2	Composés en solution	$\Delta^2 R_M^2$ cm^6 $N_{éther}$ = 4,02.10^{-6} cm^{-1}	$\Delta^2 R_M^2$ cm^6 $N_{éther}$ = 6,00.10^{-6} cm^{-1}	m^2
Dibenzyle.	91,2	137	3,97	Biphényle	140	210	6,09
Diphénylméthane . . .	52,8	79,2	2,29	Orthodiphénylbenzène . .	134	201	5,83
Triphénylméthane . . .	46,5	69,7	2,02	Métadiphénylbenzène . .	344	516	14,95
Diméthyldiphénylsilane. .	54,2	81,3	2,36	Diphénylamine	162	243	7,04
Triphénylsilane	68,0	102	2,96	Triphénylamine	158	237	6,87
Méthyltriphénylsilane . .	65,5	98,3	2,85	Triphénylphosphine. . .	69,4	104	3,02
Tétraparaisopropylphénylsilane.	128	192	5,56	Triphénylstibine. . . .	91	137	3,96
Chlorotriphénylstannane .	117	175	5,08	Triphénylbismuthine . .	120	180	5,22
Bromotriphénylgermane (*).	118	177	5,70				

(*) Tous les polyphényles ont été étudiés en solution dans le cyclohexane ($\Delta_0^2 R_{M0}^2$ du benzène = 34,5 cm^6 pour $N_{éther} = 6,00.10^{-6}$ cm^{-1}), sauf le bromotriphénylgermane qui a été étudié en solution dans le tétrachlorure de carbone ($\Delta_0^2 R_{M0}^2$ du benzène = 31,0 cm^6 pour $N_{éther} = 6,00.10^{-6}$ cm^{-1}).

N_0, ρ_0 sont les grandeurs optiques relatives au solvant (1), c_0 est sa concentration, d_0, sa densité.

Détermination du produit $\Delta^2 R_M^2$. — Nous avons utilisé la technique et les appareils de mesure mis au point par A. Rousset et R. Lochet (4) pour mesurer les grandeurs N et ρ. Nous avons calculé les produits $\Delta^2 R_M$ d'un certain nombre de molécules polyphényliques en solu-

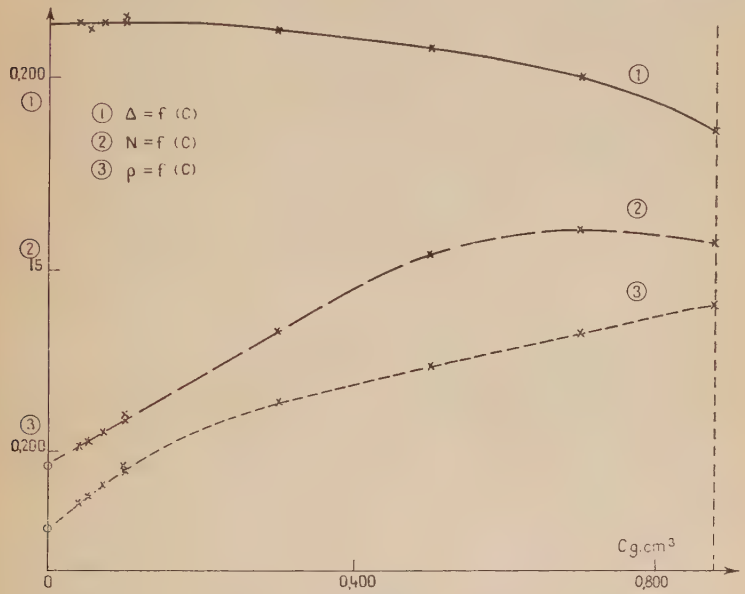


Fig. 2.

tion, à l'aide de la relation précédente (voir tableau I, p. 674). L'erreur expérimentale est d'environ 10 p. 100. Les produits $\Delta^2 R_M^2$ sont donnés pour les deux valeurs de la constante absolue de Lord Rayleigh de l'éther, actuellement en litige ($N = 4{,}02$ (5) ou $6{,}00 . 10^{-6}$ cm^{-1} (6)). Comme on le verra plus loin, nous avons calculé les angles définissant l'orientation des cycles benzéniques dans les polyphényles à partir du rapport :

$$m^2 = \frac{\Delta^2 R_M^2 \text{ polyphényle.}}{\Delta_0^2 R_{M_0}^2 \text{ benzène dans le même solvant.}}$$

(1) La présence de solvant peut modifier l'anisotropie apparente du soluté dans la solution et inversement. Aussi n'avons-nous pas pris les grandeurs N_0 et ρ_0 du solvant pur, mais des valeurs voisines trouvées en solution et constantes dans tout le domaine de concentration utilisé.

Ce rapport et les angles calculés sont indépendants des valeurs absolues des constantes de Lord Rayleigh. Au cours de cet exposé, nous utiliserons les valeurs obtenues pour $N = 6{,}00 . 10^{-6}$ cm^{-1}.

Anisotropie optique du benzène. — Il nous a fallu déterminer en premier lieu le produit $\Delta_0^2 R_{M_0}^2$ du benzène. Nous l'avons mesuré à partir de solutions dans le cyclohexane et le tétrachlorure de carbone (voir

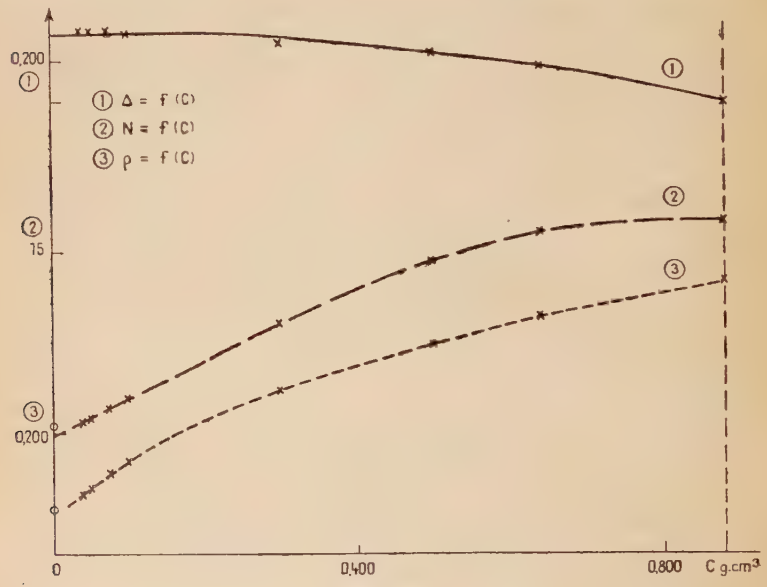


Fig. 3.

graphiques II et III, p. 675 et 676). Compte tenu des erreurs expérimentales, on voit que :

1° pour le même solvant, l'anisotropie varie avec la concentration et tend vers une valeur constante et maximum pour les solutions diluées, comme l'ont montré Rousset et ses collaborateurs (7).

2° pour une même concentration, l'anisotropie dépend du solvant.

1) Nous voulons mesurer l'anisotropie d'une molécule isolée au milieu de molécules de solvant. Mais quand la concentration est importante, les molécules de benzène sont assez proches pour qu'il existe entre elles des forces d'attraction non négligeables.

L'énergie potentielle de « dispersion » (forces de London) est due à l'existence de doublets induits ; elle est de la forme :

$$-3/4 h\nu_0 . \frac{\alpha 2}{r_6}$$

où α est la réfractivité, r, la distance des centres de molécules, $h\nu_0$, la fréquence de l'oscillation supposée. Pour une molécule anisotrope, comme le benzène, ces forces sont aussi anisotropes ; on peut penser que les positions les plus stables pour deux molécules voisines sont obtenues quand leurs axes de grande réfractivité sont parallèles. Pour les fortes concentrations, les molécules ne prendront donc pas toutes les orientations possibles, les cycles seront plus ou moins parallèles. Selon cette hypothèse, l'anisotropie moyenne mesurée doit décroître quand la concentration augmente, c'est ce que montre l'expérience.

Nous avons admis que l'anisotropie d'un noyau benzénique isolé dans le solvant était celle qu'on obtient pour les faibles concentrations (inférieures à $0{,}300\ g.cm^{-3}$). Nous avons remarqué, en général, au cours de nos expériences que les molécules de polyphényles ne s'associaient pas non plus dans les solutions peu concentrées.

2) Le champ électrique qui agit effectivement en solution sur 1 molécule de soluté est la somme du champ appliqué $\vec{E}$ et du champ de polarisation $\vec{P}$ dû aux molécules de solvant voisines. Les noyaux benzéniques n'ayant pas la symétrie sphérique, le champ $\vec{P}$ n'est pas isotrope. Les molécules de solvant étant aussi anisotropes, il apparaît dans l'anisotropie apparente du benzène en solution un terme qui dépend du solvant utilisé (7-8). Le produit $\Delta_0^2 R_{M_0}^2$ que nous avons mesuré sera caractéristique du benzène en solution pour un solvant donné. Nous admettrons que l'anisotropie de chaque cycle benzénique dans les molécules polyphényliques est égale à celle d'une molécule de benzène dans le même solvant.

Pour un cycle benzénique dans le cyclohexane : $\Delta_0^2 R_{M_0}^2 = 34{,}5\ cm^6$ et dans le tétrachlorure de carbone : $31{,}0\ cm^6$.

2) Réfraction moléculaire. — Nous avons mesuré l'indice et la densité de polyphényles liquides, afin de calculer leur réfraction moléculaire R_M (voir tableau IV, p. 678). On sait que cette grandeur est normalement indépendante de la température.

3) Anisotropies magnétiques. — Quand on fait agir un champ magnétique $\vec{H}$ sur une substance, il apparaît un moment magnétique induit $\vec{M}$ par gramme. En général $\vec{M}$ n'est pas parallèle à $\vec{H}$, la substance est anisotrope :

$$\vec{M} = (\chi)\vec{H},$$

(χ) est la susceptibilité diamagnétique spécifique. C'est un tenseur du second ordre, comme la réfractivité.

Tableau IV

Composés	t^o C expérience	R_M cm³ calculée	R_M cm³ observée	Ecart en p. 100	Composés	t^o C expérience	R_M cm³ calculée	R_M cm³ observée	Ecart en p. 100
Benzène	18,0	26,58	26,33	— 1,00	Biphényle	80,0	50,97	52,33	+ 2,6
Dibenzyle.	52,5	60,19	60,21	+ 0,03	Orthodiphénylbenzène .	70,5	75,36	77,56	+ 2,9
Diphénylméthane . .	40,3	55,54	55,47	— 0,12	Métadiphénylbenzène .	95,0	75,36	78,87	+ 4,7
Triphénylméthane . .	97,7	80,00	80,68	+ 0,85	Diphénylamine . . .	61,3	54,57	59,96	+ 10
Triméthylphénylsilane .	21,0	50,24	50,10	— 0,28					
Diméthyldiphénylsilane .	22,0	70,08	69,77	— 0,44					

Il existe trois axes *oxyz* pour lesquels le moment induit est parallèle au champ, ce sont *les axes principaux de susceptibilité :*

$$\vec{M}_x = \chi_1 \vec{H}_x.$$
$$\vec{M}_y = \chi_2 \vec{H}_y.$$
$$\vec{M}_z = \chi_3 \vec{H}_z.$$

χ_1, χ_2, χ_3 sont *les susceptibilités diamagnétiques principales*, elles caractérisent le composé.

Nous avons déterminé les susceptibilités principales de monocristaux. Nous verrons que, dans certains cas, leur étude peut conduire à la structure de la molécule ou de la maille.

Principe des mesures magnétiques. — Contrairement à la définition optique, on appelle généralement anisotropie diamagnétique la simple différence entre deux susceptibilités principales ; un monocristal possède trois anisotropies principales :

$$\chi_1 - \chi_2 ; \qquad \chi_2 - \chi_3 ; \qquad \chi_3 - \chi_1,$$

si χ_1, χ_2, χ_3 *sont les susceptibilités principales cristallines.*

Nous avons mesuré les anisotropies principales de monocristaux par la méthode de Krishnan, dont on trouvera un exposé détaillé dans la thèse de N. Lumbroso-Bader (9). Le cristal suspendu à un fil de quartz est placé dans un champ magnétique uniforme ; pour un certain angle de torsion du fil, α, le couple mécanique est égal au couple magnétique ; on montre facilement qu'il existe une relation simple entre α et l'anisotropie du cristal $\chi_a - \chi_b$, si χ_a et χ_b sont les susceptibilités principales dans le plan perpendiculaire à l'axe de suspension.

Nous avons fait des mesures relatives, à température ordinaire et dans l'azote liquide, en prenant le dibenzyle comme étalon ; en 1955 N. Lumbroso-Bader (9) a mesuré une anisotropie absolue du dibenzyle :

$$\chi_1 - \chi_2 = 83{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.}$$

Auparavant Krishnan (1933) avait trouvé : $83{,}1 \cdot 10^{-6}$ (10), K. Lonsdale (1939), $80{,}6 \cdot 10^{-6}$ (11). Nous avons pris la valeur la plus récente (83,4).

Nos mesures ont été faites avec les appareils du laboratoire de M. Pascal, à la Faculté des Sciences de Paris.

4. Susceptibilité moyenne. — Les trois anisotropies principales :

$$\chi_1 - \chi_2, \qquad \chi_2 - \chi_3, \qquad \chi_3 - \chi_1$$

ne sont pas indépendantes ; une relation complémentaire est nécessaire pour calculer les susceptibilités principales. Nous avons mesuré la sus-

ceptibilité moyenne sur une balance du type Weiss, Foex et Forrer (12) :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}.$$

L'erreur expérimentale ne dépasse pas 0,5 p. 100. Hoarau a montré que la susceptibilité moyenne était indépendante de la température (13).

B. — *Calculs.*

Recherche des axes principaux, des réfractivités ou des susceptibilités principales d'une molécule constituée par un ensemble de noyaux benzéniques insulés (1).

Soit 1 molécule constituée par n noyaux benzéniques supposés insulés, c'est-à-dire entre lesquels il n'y a aucune interaction. Ces noyaux peuvent tourner autour de liaisons toujours concourantes en un même point.

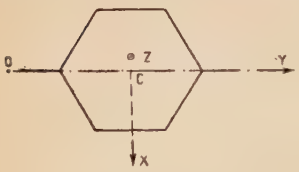


Fig. 4.

En première approximation, on assimile chaque noyau à 1 molécule de benzène, et on le repère par trois axes rectangulaires CXYZ (CX et CY dans le plan du noyau, CZ perpendiculaire à ce plan).

Les polarisabilités électriques principales ou réfractivités principales du noyau sont :

$$\alpha_{XX} = G,$$
$$\alpha_{YY} = G,$$
$$\alpha_{ZZ} = g.$$

On admet (2), en effet, que $\alpha_{XX} = \alpha_{YY}$, c'est-à-dire que, compte tenu

---

(1) Les calculs s'appliquent indifféremment aux réfractivités et aux susceptibilités. Pour simplifier l'exposé, nous ne citerons que les réfractivités dans ce chapitre, étant bien entendu qu'on pourra en quelque formule que ce soit, remplacer α par χ.

Les polarisabilités magnétiques principales ou susceptibilités principales du benzène seront :

$$\chi_{XX} = K_1$$
$$\chi_{YY} = K_1$$
$$\chi_{ZZ} = K_3.$$

(2) Les mesures magnétiques sur le benzène cristallisé ont totalement confirmé cette hypothèse (12)

$$\chi_{XX} = \chi_{YY}.$$

de la symétrie de la molécule de benzène, l'ellipsoïde des réfractivités est de révolution autour de CZ.

D'où l'anisotropie optique d'un noyau benzénique :

$$\Delta_0^2 = \frac{(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2}{2(A+B+C)^2}.$$

avec $A = B = G$, $C = g$ devient :

$$\Delta_0^2 = \frac{(G-g)^2}{(2G+g)^2}.$$

Si $\bar{\alpha}_0$ est la réfractivité moyenne et R_{M_0} la réfraction moléculaire correspondante :

$$2G + g = 3\bar{\alpha}_0,$$

$$R_{M_0} = \frac{4}{3}\pi\mathcal{N}\bar{\alpha}_0$$

et :

$$(G-g)^2 = \frac{81}{16}\pi^2\frac{\Delta_0^2 R_{M_0}^2}{\mathcal{N}^2}.$$

Pour connaître l'anisotropie de la molécule, il faut repérer ses axes principaux *oxyz* par rapport aux axes principaux de chacun des *n* noyaux benzéniques, C_n, X_n, Y_n, Z_n (C_nY_n est fixé par la direction de la liaison OC_n) (voir figure ci-dessous).

OY'_n est la projection de OY_n sur le plan *oxy*.

C_n est le centre du noyau benzénique.

$C_nX'_n$, C_nX_n, $C_nZ'_n$, C_nZ_n sont perpendiculaires à C_nY_n.

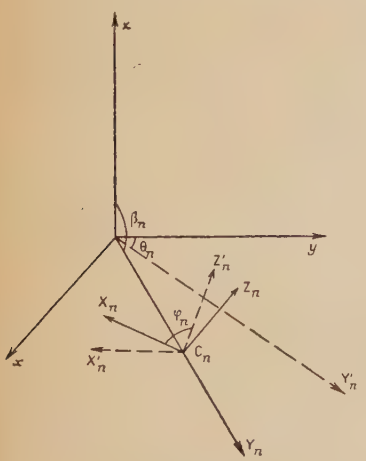


Fig. 5 *a*.

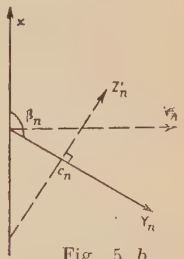


Fig. 5 *b*.

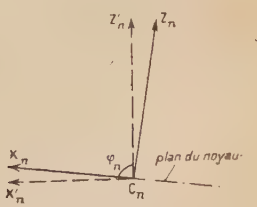


Fig. 5 *c*.

D'où le système de cosinus directeurs :

	X_n	Y_n	Z_n
x	$\sin\varphi_n\cos\theta_n$ $-\cos\varphi_n\cos\beta_n\sin\theta_n$	$\sin\beta_n\sin\theta_n$	$-\cos\varphi_n\cos\theta_n$ $-\cos\beta_n\sin\varphi_n\sin\theta_n$
y	$-\sin\varphi_n\sin\theta_n$ $-\cos\varphi_n\cos\beta_n\cos\theta_n$	$\sin\beta_n\cos\theta_n$	$\cos\varphi_n\sin\theta_n$ $-\cos\beta_n\sin\varphi_n\cos\theta_n$
z	$\cos\varphi_n\sin\beta_n$	$\cos\beta_n$	$\sin\beta_n\sin\varphi_n$

qui permet de passer des réfractivités $\alpha_{XX}=G$, $\alpha_{YY}=G$, $\alpha_{ZZ}=g$ du noyau benzénique aux réfractivités :

$$A=\alpha_{xx},$$
$$B=\alpha_{yy},$$
$$C=\alpha_{zz},$$

de la molécule. α_{xy}, α_{yz}, α_{xz} doivent être nulles puisque $oxyz$ sont les axes de réfractivités principales moléculaires. Le système de cosinus directeurs étant :

	X_n	Y_n	Z_n
x	β_1	γ_1	δ_1
y	β_2	γ_2	δ_2
z	β_3	γ_3	δ_3

On peut écrire :

$$\alpha_{xy}=\beta_1\beta_2G+\gamma_1\gamma_2G+\delta_1\delta_2g=0,$$
$$\alpha_{xz}=\beta_1\beta_3G+\gamma_1\gamma_3G+\delta_1\delta_3g=0,$$
$$\alpha_{yz}=\beta_2\beta_3G+\gamma_2\gamma_3G+\delta_2\delta_3g=0$$

et :

$$A=\alpha_{xx}=c+\beta_1^2G+\gamma_1^2G+\delta_1^2g,$$
$$B=\alpha_{yy}=c+\beta_2^2G+\gamma_2^2G+\delta_2^2g,$$
$$C=\alpha_{zz}=c+\beta_3^2G+\gamma_3^2G+\delta_2^2g.$$

Le terme c tient compte éventuellement de réfractivités de parties non benzéniques de la molécule, considérées comme isotropes.

En remplaçant β_1, β_2, β_3, γ_1, γ_2, γ_3, δ_1, δ_2, δ_3 par leur valeur en fonction des lignes trigonométriques des angles φ_n, β_n, θ_n, il vient :

$$\left\{\begin{aligned} 2\alpha_{xy} &= +(g-G)\sum_n \\ &\quad \left[\sin^2\varphi_n\cos^2\theta_n\cos\beta_n+\sin^2\theta_n\left\{\sin^2\varphi_n(1+\cos^2\beta_n)-1\right\}\right]=0 \\ 2\alpha_{xz} &= -(g-G)\sum_n\left[\sin^2\varphi_n\cos\theta_n\sin\beta_n+\sin^2\varphi_n\sin\theta_n\sin^2\beta_n\right]=0 \\ 2\alpha_{yz} &= -(g-G)\sum_n\left[\sin^2\varphi_n\sin\theta_n\sin\beta_n-\sin^2\varphi_n\cos\theta_n\sin^2\beta_n\right]=0 \end{aligned}\right.$$

$$\left\{\begin{aligned} A &= \alpha_{xx}=c+nG+(g-G)\sum_n(\cos\varphi_n\cos\theta_n+\sin\varphi_n\sin\theta_n\cos\beta_n)^2 \\ B &= \alpha_{yy}=c+nG+(g-G)\sum_n(\cos\varphi_n\sin\theta_n-\sin\varphi_n\cos\theta_n\cos\beta_n)^2 \\ C &= \alpha_{zz}=c+nG+(g-G)\sum_n\sin^2\varphi_n\sin^2\beta_n. \end{aligned}\right.$$

Ces relations permettent de calculer les réfractivités et donc l'anisotropie optique des polyphényles, à partir du benzène, quand on connaît l'orientation des noyaux. Inversement, si l'expérience donne l'anisotropie, on peut en déduire la structure interne de la molécule.

Ces résultats sont identiques en magnétisme ; il suffit de remplacer G par K_1, g par K_3, α par χ.

CHAPITRE II

Molécules polyphényliques à noyaux insulés.

A. — Étude optique du dibenzyle, des polyphénylméthanes et silanes

Les relations précédentes sont applicables à des molécules dont les cycles sont totalement insulés. Il est évident que deux cycles benzéniques auront une interaction d'autant plus faible qu'ils seront séparés par une chaîne saturée plus longue. Mais l'expérience a montré qu'une chaîne aliphatique courte, comme le dibenzyle ou même le diphénylméthane, suffit à rendre complètement indépendants les deux cycles, au moins à la précision des méthodes employées pour déceler ce phénomène. En particulier, les spectres d'absorption ultra-violette de ces composés sont semblables à celui du benzène (14).

Nous avons mesuré les réfractions moléculaires de ces polyphényles et nous les avons comparées à celles calculées par additivité, à partir de noyaux insulés (voir tableau IV, p. 678). La systématique de Denbigh (15) revue par Smyth (16) et Smith (17), indique une réfraction moléculaire de 16,38 cm^3 pour un cycle benzénique isolé, de 1,70 cm^3 pour une liaison C — H, de 1 21 cm^3 pour une liaison C — C simple. L'accord entre les réfractions mesurées et calculées est réalisé à moins de 1 p. 100 pour les composés étudiés ; c'est l'approximation habituelle de la systématique. Comme on le verra plus loin, l'écart est très supérieur quand il y a une interaction importante entre les cycles (voir chapitre III).

I. Le dibenzyle (ou diphényléthane) $C_6H_5 — CH_2 — CH_2 — C_6H_5$. — Les deux cycles ont leurs directions de liaisons parallèles. On suppose que les éléments autres que les cycles benzéniques sont isotropes, de réfractivité c.

Appelons oy une direction de liaison d'un cycle, ox et oz, les bissectrices des dièdres formées par les deux cycles ; soit φ l'angle de oz avec chaque cycle. Les équations générales précédentes conduisent aux réfractivités principales moléculaires :

$$A = \alpha_{xx} = c + 2G \sin^2 \varphi + 2g \cos^2 \varphi,$$
$$B = \alpha_{yy} = c + 2G,$$
$$C = \alpha_{zz} = c + 2G \cos^2 \varphi + 2g \sin^2 \varphi.$$

Définissons une nouvelle quantité m^2 :

$$m^2 = \frac{\Delta^2 R_M^2 \text{ du polyphényle}}{\Delta_0^2 R_{M_0}^2 \text{ du benzène}} = \frac{(A-B)^2 + (B-C)^2 + (C-A)^2}{2(G-g)^2}.$$

En remplaçant A, B, C par leurs valeurs, nous obtenons pour le dibenzyle :

$$m^2 = 1 + 3 \cos^2 2\varphi.$$

L'expérience donne $m^2 = 3,97 \pm 0,40$, d'où $\cos 2\varphi \simeq 1$. L'angle 2φ entre les noyaux benzéniques doit être nul. Ce résultat peut s'interpréter, soit par le parallélisme des deux noyaux, soit par leur rotation libre. En effet, pour ce dernier résultat, il faut que le rapport $m^2 = 4$.

Mais l'étude de l'encombrement stérique dans le dibenzyle permet de choisir entre le parallélisme des cycles et la rotation libre. Nous avons calculé la distance entre les centres de deux atomes d'hydrogène, l'un situé en ortho d'un cycle benzénique, l'autre sur le chaînon aliphatique. Si le cycle tournait autour du chaînon, cette distance H ... H aurait pour valeur minimum : 2,30 Å. On sait que le rayon de Van der Waals de l'hydrogène est en moyenne de 1,15-1,20 Å (18), soit une distance minimum H ... H de 2,30-2,40 Å. On en conclut que si le cycle

tournait autour du chaînon aliphatique, il serait arrêté en quatre endroits. Il semble donc que la rotation libre soit impossible. Dans le dibenzyle en solution, les deux cycles doivent être parallèles, mais nous ne pouvons pas dire quelle est l'orientation du chaînon par rapport aux cycles.

Robertson (19) et Jeffrey (20) ont étudié aux rayons X le cristal de dibenzyle et Brown (21), celui de 4-4′ diméthyldibenzyle. Dans ces 2 molécules cristallisées, les cycles sont parallèles, comme en solution, mais non coplanaires. Le chaînon aliphatique fait un angle de 108°30′ avec chaque cycle (dibenzyle) ou 113° (4-4′ diméthyldibenzyle). Nous avons calculé les distances minima H ... H correspondantes :

2,32 Å dans le dibenzyle,

2,30 Å dans le 4-4′ diméthyldibenzyle.

Dans le cristal, les atomes d'hydrogène sont en contact suivant le rayon de Van der Waals communément admis. Il est logique de penser qu'il en est de même en solution.

II. Polyphénylméthanes et polyphénylsilanes. — Nous avons admis que dans toutes ces molécules, l'atome central (carbone ou silicium) possédait quatre liaisons tétraédriques ($\beta = 109°28'$). Les polyphénylsilanes ont été préparés par Calas et Duffaut (22), leur pureté vérifiée par des mesures magnétiques.

Diphénylméthane $(C_6H_5)_2CH_2$. — Nous avons supposé que la molécule avait un axe de symétrie binaire (oz). Soit φ l'angle d'un cycle avec le plan contenant la liaison cycle-carbone central et l'axe binaire ; les paramètres prennent les valeurs suivantes :

$$n = 2 ; \qquad \beta_1 = \beta_2 = \beta = 125°16',$$
$$\theta_1 = \theta ; \qquad \theta_2 = \theta + \pi,$$
$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi.$$

Les équations annulant les termes rectangles de réfractivité (α_{xy}) sont vérifiées pour :

$$\operatorname{tg}\theta = \operatorname{tg}\varphi \cos\beta.$$

Les réfractivités principales moléculaires sont :

$$A = \alpha_{xx} = c + 2G + 2(g - G)(1 - \sin^2\varphi \sin^2\beta),$$
$$B = \alpha_{yy} = c + 2G,$$
$$C = \alpha_{zz} = c + 2G + 2(g - G)\sin^2\varphi \sin^2\beta.$$

c est la réfractivité moyenne des éléments autres que les deux cycles benzéniques.

D'où :

$$m^2 = 4(1 - 3\sin^2\varphi \sin^2\beta + 3\sin^4\varphi \sin^4\beta).$$

Le rapport expérimental est $m^2 = 2{,}29 \pm 0{,}20$, d'où :

$$\varphi = 30°30' \pm 2°.$$

A partir des cosinus directeurs précédemment définis dans le cas général et appliqués au diphénylméthane, nous avons calculé les distances minima C ... C et H ... H entre atomes de carbone ou d'hydrogène appartenant à des cycles différents :

$$C \ldots C = 2{,}74 \pm 0{,}05\ \text{Å} ; \qquad H \ldots H = 2{,}28 \pm 0{,}05\ \text{Å}.$$

Diméthyldiphénylsilane $(C_6H_5)_2Si(CH_3)_2$. — Les symétries sont les mêmes que dans le diphénylméthane, A, B, C et m^2 ont donc les mêmes expressions. L'expérience donne :

$$m^2 = 2{,}36 \pm 0{,}25 ; \qquad \varphi = 30 \pm 2^\circ ; \qquad C \ldots C = 3{,}26 \pm 0{,}05\ \text{Å} ;$$
$$H \ldots H = 2{,}44 \pm 0{,}04\ \text{Å},$$
$$\text{pour} \qquad c - Si = 1{,}90\ \text{Å}\ (23).$$

Triphénylméthane $(C_6H_5)_3CH$. — Nous avons admis l'existence d'un axe de symétrie ternaire (oz). Les paramètres ont les valeurs suivantes :

$$n = 3 ; \qquad \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta = 109^\circ 28',$$
$$\theta_1 = \theta ; \qquad \theta_2 = \theta + \frac{2\pi}{3} ; \qquad \theta_3 = \theta + \frac{4\pi}{3},$$
$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi.$$

φ est l'angle d'un cyle avec le plan contenant la liaison cycle-carbone central et l'axe ternaire. Les équations des termes rectangles de réfractivité sont automatiquement vérifiées et les réfractivités principales ont pour valeur :

$$A = \alpha_{xx} = c + 3G + 3/2(g - G)(1 - \sin^2 \varphi \sin^2 \beta),$$
$$B = \alpha_{yy} = A,$$
$$C = \alpha_{zz} = c + 3G + 3(g - G) \sin^2 \varphi \sin^2 \beta$$

et :

$$m^2 = 9/4(1 - 3 \sin^2 \varphi \sin^2 \beta)^2.$$

La valeur expérimentale de m^2 est $2{,}02 \pm 0{,}20$, d'où $\varphi = 59 \pm 2^\circ$ et les distances minima :

$$C \ldots C = 2{,}81 \pm 0{,}06\ \text{Å} ; \qquad H \ldots H = 2{,}32 \pm 0{,}05\ \text{Å}.$$

Triphénylsilane $(C_6H_5)_3SiH$. — Les symétries sont les mêmes que dans le triphénylméthane. Pour $m^2 = 2{,}96 \pm 0{,}30$, on obtient :

$$\varphi = 63^\circ 30' \pm 2^\circ ; \qquad C \ldots C = 3{,}32 \pm 0{,}06\ \text{Å} ; \qquad H \ldots H = 2{,}30 \pm 0{,}05\ \text{Å}.$$

Méthyltriphénylsilane $(C_6H_5)_3SiCH_3$. — Seul le substituant méthyle sur l'atome central différencie cette molécule de la précédente. Les résultats obtenus sont identiques, aux erreurs expérimentales près ($m^2 = 2{,}85$) :

$$\varphi = 63 \pm 2^\circ ; \qquad C \ldots C = 3{,}33 \pm 0{,}06\ \text{Å} ; \qquad H \ldots H = 2{,}34 \pm 0{,}05\ \text{Å}.$$

Tétraparaisopropylphénylsilane $[(CH_3)_2CH - C_6H_4]_4$ Si. — Après des molécules comprenant deux ou trois cycles benzéniques, nous avons voulu étudier une molécule dans laquelle les quatre liaisons de l'atome central sont occupées par des cycles. Malheureusement les tétraphénylméthane, silane, germanne et stannane sont trop peu solubles dans les solvants usuels. M. le professeur Calas et M. Duffaut ont bien voulu préparer une molécule suffisamment soluble, et possédant encore une symétrie pseudo-tétraédrique, le tétraparaisopropylphénylsilane.

Quoique possédant un atome central tétraédrique, une molécule du type tétraphénylméthane ne peut en aucun cas être isotrope. En effet, il faudrait pour cela que la molécule possède quatre axes ternaires ; mais les quatre axes de liaison portent chacun un cycle benzénique dont la symétrie n'est que binaire.

Même en admettant que ces molécules possèdent une grande symétrie, comme dans les cas précédents, deux structures très symétriques sont encore possibles :

La première (I) est obtenue en considérant le tétraphénylméthane comme formé d'une molécule de triphénylméthane sur l'axe ternaire de laquelle se place un quatrième cycle benzénique. Trois cycles font le même angle φ avec le plan de leur liaison et du pseudo-axe ternaire.

Une deuxième structure (II) est formée par la combinaison de 2 molécules de diphénylméthane ; les cycles font tous le même angle φ avec les plans des liaisons $C_1 - C - C_2$ de chaque unité diphénylméthane. Cette structure possède un axe de symétrie inverse $\bar{A}_4$.

A partir du rapport m^2 expérimental du tétraparaisopropylphénylsilane ($m^2 = 5{,}56$) nous avons calculé l'angle d'orientation des cycles φ dans le cas des deux structures.

I. *Structure du type triphénylméthane.* — Les calculs sont semblables à ceux du triphénylméthane, en tenant compte de la présence du quatrième cycle sur l'axe oz ; on obtient facilement :

$$\sin^2 \varphi \sin^2 \beta = \frac{4 \pm \sqrt{4m^2 - 3}}{9}$$

avec : $\beta = 109°28'$

d'où : $\sin^2 \varphi = +1{,}05.$

Cette solution est impossible ; même en tenant compte de l'erreur expérimentale, l'angle φ ne pourrait être que très voisin de $\pi/2$; l'encombrement stérique de la molécule interdit une telle orientation. Nous avons vu que dans les triphénylsilanes, l'angle φ est d'environ 63°. Il faut rejeter la structure du type triphénylméthane.

II. *Structure du type diphénylméthane.* — En tenant compte de la présence de deux unités diphénylméthane, le calcul donne :

$$A = \alpha_{xx} = c + 4G + 2(g - G)(1 - \sin^2 \varphi \sin^2 \beta),$$
$$B = \alpha_{yy} = A,$$
$$C = \alpha_{zz} = c + 4G + 4(g - G) \sin^2 \varphi \sin^2 \beta$$

et :

$$m^2 = 4(1 + \sin^2 \varphi \sin^2 \beta)^2.$$

Pour $m^2 = 5{,}56 \pm 0{,}55$, $\varphi = 31°30' \pm 5°$. Cette valeur est en très bon accord avec celle que nous avons précédemment trouvée pour le diméthyldiphénylsilane ($30° \pm 2°$). Nous avons calculé les distances minima correspondantes :

$$C \ldots C = 3{,}31 \pm 0{,}10 \text{ Å}; \qquad H \ldots H = 2{,}54 \pm 0{,}08 \text{ Å}.$$

En conclusion, l'étude de la diffusion Rayleigh du tétraparaisopropylphénylsilane montre qu'en solution sa structure est du type diphénylméthane. Il en est de même pour des molécules de la même série, à l'état condensé. En effet, Sumsion et MacLachlan (24) ont vu, par étude aux rayons X, que le groupe spatial du tétraphénylméthane cristallisé est $P\bar{4}2_1c$. Ce groupe de symétries n'est compatible qu'avec la structure précédente. De même, Zdanov et Ismailzade (25) tirent la même conclusion pour les tétraphénylsilane, stannane et plombane.

Dans ces derniers travaux, les auteurs ont obtenu l'angle φ définissant l'orientation des cycles dans ces composés cristallisés. Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux donnés par les mesures optiques en solution. Nous avons calculé les distances minima entre atomes de cycles différents dans ces molécules à l'état solide.

Tétraphénylméthane $(C_6H_5)_4C$. — L'angle φ donné par les rayons X est de 35° (24) ; d'où :

$$C \ldots C = 2{,}86 \pm 0{,}06 \text{ Å}; \qquad H \ldots H = 2{,}58 \pm 0{,}06 \text{ Å}.$$

Tétraphénylsilane $(C_6H_5)_4Si$:

$\varphi = 37 \pm 2°$ (25) ; $C \ldots C = 3{,}63 \pm 0{,}06$ Å ;
$H \ldots H = 2{,}92 \pm 0{,}06$ Å ; $(C - Si = 1{,}90$ Å) (23).

Tétraphénylstannane $(C_6H_5)_4Sn$:

$\varphi = 42 \pm 2°$ (25) ; $C \ldots C = 3{,}99 \pm 0{,}06$ Å ;
$H \ldots H = 3{,}48 \pm 0{,}06$ Å ; $(C - Sn = 2{,}17$ Å) (26).

Tétraparaméthylphénylstannane $(CH_3 - C_6H_4)_4Sn$:

$\varphi = 42 \pm 2°$ (25) ; $C \ldots C = 3{,}99 \pm 0{,}06$ Å ;
$H \ldots H = 3{,}48 \pm 0{,}06$ Å.

Tétraphénylplombane $(C_6H_5)_4Pb$:

$\varphi = 50 \pm 2^0$ (25) ; $\quad C \ldots C = 4{,}34 \pm 0{,}06$ Å ;

$H \ldots H = 4{,}04 \pm 0{,}06$ Å ; $\quad (C - Pb = 2{,}25$ Å (23) (27)).

Dans le tableau V, nous avons reporté l'ensemble des résultats précédents.

Conclusion. — Nous avons mesuré l'anisotropie optique du tétra-paraisopropylphénylsilane en solution et nous en avons déduit l'existence d'un axe de symétrie inverse $\bar{A}_4$ dans cette molécule. C'est aussi la structure à l'état solide des tétraphénylméthane, silane, stannane et plomb.

Les cycles benzéniques des polyphényles étudiés dans ce chapitre sont insulés (réfraction moléculaire et absorption ultra-violette). Ayant mesuré les anisotropies optiques de ces molécules et du benzène en solution, nous avons calculé l'orientation des cycles dans chaque polyphényle. Puis nous avons déterminé les distances les plus courtes entre atomes de cycles différents dans les molécules en solution ou cristallisées.

Les valeurs trouvées pour ces distances minima appellent la discussion suivante :

Discussion. — On assimile habituellement une maille cristalline à un empilement compact de sphères *rigides* représentant les atomes. On admet par exemple que le benzène est constitué par un noyau « impénétrable » (Mack) (28) en forme de cylindre plat, d'épaisseur bien définie, 3,7 Å ; c'est la valeur moyenne trouvée entre cycles *parallèles* et non liés, dans un certain nombre de dérivés aromatiques cristallisés (Robertson (29). D'après les théories de la mécanique quantique (30), les orbites des électrons π dans le benzène sont formées de deux couronnes parallèles et situées de part et d'autre du cycle. En première approximation, on considère ces couronnes comme rigides et impénétrables.

Il est vrai, qu'en général, les forces d'attraction entre molécules sont insuffisantes pour faire varier sensiblement l'épaisseur d'un cycle benzénique dans des cristaux différents. Mais on peut se demander si les forces d'interaction atomiques dans une même molécule ne suffiraient pas à faire s'interpénétrer deux cycles non liés chimiquement.

Pauling (18) a remarqué que le rayon de Van der Waals vrai d'un atome, dépend de l'orientation du contact par rapport à la liaison ou aux liaisons covalentes formées par l'atome. Par suite il doit être beaucoup plus variable que le rayon covalent correspondant. C'est ainsi que le rayon r_H de l'hydrogène varie de 1,06 à 1,34 Å, mais il est cependant égal à 1,15-1,20 Å dans la plupart des cas.

TABLEAU V

Composés en solution	φ	C . . . C Å	H . . . H Å
Dibenzyle	0°		
Diphénylméthane	30°30′ ± 2°	2,74 ± 0,05	2,28 ± 0,05
Triphénylméthane	59° ± 2°	2,81 ± 0,06	2,32 ± 0,05
Diméthyldiphénylsilane	30° ± 2°	3,26 ± 0,05	2,44 ± 0,04
Triphénylsilane	63°30′ ± 2°	3,32 ± 0,05	2,30 ± 0,05
Méthyltriphénylsilane	63° ± 2°	3,33 ± 0,06	2,34 ± 0,05
Tétraparaisopropyl-phénylsilane	31°30′ ± 5°	3,31 ± 0,10	2,54 ± 0,09

Composés cristallisés	φ	C . . . C Å	H . . . H Å
Dibenzyle	0°		2,32
44′diméthyl dibenzyle	0°		2,30
Tétraphénylméthane	35° ± 2°	2,86 ± 0,06	2,58 ± 0,06
Tétraphénylsilane	37° ± 2°	3,63 ± 0,06	2,92 ± 0,06
Tétraphénylstannane	42° ± 2°	3,99 ± 0,06	3,48 ± 0,06
Tétraparaméthyl-phénylstannane	42° ± 2°	3,99 ± 0,06	3,48 ± 0,06
Tétraphénylplombane	50° ± 2	4,34 ± 0,06	4,04 ± 0,06

L'étude que nous avons faite sur les polyphényles précédents nous permet de répondre désormais à cette question : quels sont les phénomènes capables de produire une variation importante de l'épaisseur d'un cycle benzénique?

Il suffit pour cela d'étudier les résultats du tableau V. Pour tous les polyphényles, les distances minima H ... H entre atomes d'hydrogène de cycles différents sont toujours égales ou supérieures à deux fois le rayon de Van der Waals habituel r_H. Par contre la distance minimum C ... C entre atomes de carbone est souvent inférieure à l'épaisseur de 3,7 Å communément admise pour un cycle benzénique isolé. Nous en concluons que les noyaux sont en contact, même en milieu dispersé (solutions diluées).

Nous remarquons que ces distances restent identiques, aux erreurs expérimentales près, dans les composés en solution ayant le même atome central, mais possédant deux, trois ou quatre noyaux par molécule. C'est le cas par exemple des quatre dérivés siliciés.

Mais nous voyons aussi que ces distances peuvent varier et dans de larges proportions :

I. Avec le *milieu* (solution ou cristal) ; pour les polyphénylsilanes, la distance C ... C est plus petite en solution que dans le cristal.

II. Dans le même milieu avec *la nature de l'atome central ;* les distances C ... C diffèrent fortement quand le carbone est remplacé par du silicium, de l'étain ou du plomb.

En résumé, dans les molécules du type polyphénylméthane, l'atome central a une influence importante sur les distances entre carbones phényliques. Si l'atome est petit, il peut y avoir une diminution importante ; la distance minimum C ... C est de 2,80 Å dans le diphénylméthane par exemple, au lieu de 3,70 Å entre deux noyaux voisins parallèles dans un cristal, mais non chimiquement liés. Quand on passe de la solution au cristal, l'augmentation des forces intermoléculaires est suffisante pour qu'on observe parfois une diminution de l'effet de l'atome central.

Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux obtenus en solution par spectroscopie ultra-violette. On a observé une variation de l'intensité d'absorption pour les bandes de 2 molécules phényliques présentant une résonance entre un cycle benzénique et un substituant (par exemple $\rangle C = O$), l'une présentant un fort encombrement stérique et l'autre non. Braude et Sondheimer (31) ont calculé l'orientation interne des substituants à partir de cette variation d'intensité. Ils ont trouvé des distances entre atomes non liés très inférieures à la somme des rayons de Van der Waals généralement admis ; leurs rayons d'encombrement sont égaux ou inférieurs à la moitié des valeurs usuelles, ce qui correspond grossièrement à deux fois le rayon covalent.

Par exemple dans l'acétophénone, $r_H = 0{,}60$ Å (r Van der Waals $= 1{,}15$-$1{,}20$ Å ; r covalent $= 0{,}3$ Å) ; $rCH_3 = 1{,}70$ Å ; $r_O = 1{,}1$ Å.

Dans ces molécules deux groupes en contact résonent entre eux, l'énergie d'interpénétration est certainement très supérieure à celle qui existe dans nos polyphényles à cycles insulés. Mais d'après nos résultats nous voyons qu'il peut y avoir une interpénétration marquée, même pour une énergie de délocalisation négligeable. Notons qu'Evans (32) et Hill (33) ont trouvé que, pour que les rayons de Van der Waals soient égaux aux rayons covalents, l'énergie d'interpénétration doit être de l'ordre de 1 à 3 kcal/mol^{-1}.

Nous utiliserons les conclusions de cette discussion dans l'étude magnétique du diphénylméthane.

B. — Étude magnétique du diphénylméthane

Si l'expérience conduisait aux anisotropies magnétiques de la molécule, on pourrait calculer les susceptibilités d'un polyphényle à partir de celles du benzène et de l'orientation des cycles dans la molécule, comme nous l'avons fait pour les réfractivités. En pratique, on mesure les susceptibilités principales d'un monocristal. Quand la structure cristalline n'a pas été déterminée par les rayons X, on ne connaît pas l'orientation de la molécule dans la maille et on ne peut donc pas déduire les susceptibilités moléculaires des susceptibilités du cristal.

Par contre, si les susceptibilités de la molécule et du cristal sont connues, on peut en tirer des renseignements intéressants sur la position des molécules dans le cristal. C'est ce que nous avons fait pour le diphénylméthane, dont la structure cristalline n'est pas encore connue.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les cycles benzéniques du diphénylméthane sont insulés. Les susceptibilités principales de la molécule du benzène cristallisé ont été déterminées par Lemanceau, Pacault et Joussot-Dubien (34) à 270° K :

$$K_1 = K_2 = -34{,}9\ 10^{-6}\ \text{C. G. S.}$$
$$K_3 = -94{,}6.10^{-6}\ \text{C. G. S.}$$

En plus des deux cycles benzéniques, le diphénylméthane possède un atome de carbone, de susceptibilité (13) $c = -7{,}4\ 10^{-6}$ C. G. S.

D'après les formules générales les susceptibilités principales moléculaires du diphénylméthane cristallisé doivent être :

$$A = \chi_{xx} = c + 2K_1 + 2(K_3 - K_1)(1 - \sin^2\varphi \sin^2\beta).$$
$$B = \chi_{yy} = c + 2K_1.$$
$$C = \chi_{zz} = c + 2K_1 + 2(K_3 - K_1)\sin^2\varphi \sin^2\beta.$$

Les directions ox, oy, oz, les angles φ et β ont les mêmes définitions

que dans l'étude du diphénylméthane par diffusion Rayleigh. Dans le diphénylméthane, $\beta = 125°16'$. Nous avons vu précédemment que les polyphényles qui ont le même atome central ont aussi la même distance minimum entre atomes de carbone, en solution. Il en est ainsi, par exemple, pour le diphénylméthane et le triphénylméthane, aux erreurs d'expérience près. Logiquement il doit en être de même à l'état solide. La distance minimum C ... C dans le diphénylméthane cristallisé est certainement très voisine de celle du tétraphénylméthane solide. Remarquons que cette distance C ... C dans les polyphénylméthanes est d'ailleurs peu différente en solution et à l'état cristallisé (2,74 et 2,86 Å).

Pour C ... C = 2,86 Å, $\varphi = 35°$, d'où les susceptibilités principales moléculaires :

$$A = -170{,}4\ 10^{-6}\ \text{C. G. S}$$
$$B = -\ 77{,}2.10^{-6}\ \text{C. G. S}$$
$$C = -103{,}4.10^{-6}\ \text{C. G. S.}$$

et la susceptibilité moyenne :

$$\bar{\chi}_0 = \frac{A+B+C}{3} = -117{,}0.10^{-6}\ \text{C. G. S.}$$

Nous comparerons ces susceptibilités moléculaires aux susceptibilités expérimentales de la maille cristalline.

Susceptibilites principales cristallines. — Le diphénylméthane cristallise dans le système monoclinique. M. Gay et ses collaborateurs (1) ont déterminé les paramètres de la maille, par étude aux rayons X :

$$a = 9{,}12\ \text{Å}; \qquad b = 6{,}21\ \text{Å}; \qquad c = 20{,}54\ \text{Å}; \qquad \beta = 120°.$$

Il y a 4 molécules par maille.

Nous avons mesuré à 275° K et 80° K les anisotropies magnétiques principales d'une série de monocristaux ; ces derniers étaient préparés par refroidissement du liquide en surfusion. Nous avons trouvé les résultats suivants, exprimés en unités 10^6 C. G. S., et ramenés à 1 molécule :

Tableau VI

	T = 275° K ; $\psi = 4°$	T = 80° K ; $\psi = 9°30'$
$\Delta\chi_b = \chi_1 - \chi_2$	4,05	4,05
$\Delta\chi_{c'} = \chi_3 - \chi_a$	34,90	40,15
$\Delta\chi_a = \chi_3 - \chi_{c'}$	39,00	44,45

(1) Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Bordeaux (résultats non publiés).

c' est un axe perpendiculaire à a et b ; χ_a, χ_b, $\chi_{c'}$ sont les susceptibilités le long des axes cristallographiques a, b, c' ; χ_1, χ_2, χ_3 sont les susceptibilités principales cristallines. ψ est l'angle de la susceptibilité principale cristalline avec a. Dans le système monoclinique, $\chi_3 = \chi_b$ (9). La faible valeur de ψ pour les deux températures conduit à des valeurs numériques identiques de χ_a et χ_1, $\chi_{c'}$ et χ_2.

La susceptibilité moyenne expérimentale est :

$$\bar{\chi} = -115{,}0 \ 10^{-6} \text{ C. S. G.}$$

d'où les valeurs des susceptibilités cristallines :

Tableau VII

	T = 275° K	T = 80° K
$\chi_1 = \chi_a$	— 125,3	— 127,0
$\chi_2 = \chi_{c'}$	— 129,4	— 131,2
$\chi_3 = \chi_b$	— 90,4	— 86,8

L'erreur expérimentale est d'environ 1 p. 100.

Discussion. — Les susceptibilités moyennes expérimentales (— 115,0 et calculées à partir du benzène (— 117,0) sont identiques, aux erreurs expérimentales près ; c'est une nouvelle preuve de l'insulation des cycles benzéniques dans la diphénylméthane.

Les orientations des 4 molécules dans la maille sont fixées par les symétries du cristal. Nous admettrons qu'il suffit de considérer en magnétisme une seule molécule, les cosinus directeurs des trois autres devant être les mêmes, aux signes près, dans le système d'axes a, b, c'.

Si nous connaissions l'orientation de la molécule dans la maille, définie par les cosinus directeurs α_i, nous pourrions calculer théoriquement les susceptibilités cristallines χ_a, χ_b, $\chi_{c'}$, en projetant les susceptibilités principales moléculaires A, B, C sur les axes a, b, c'. Comme nous avons déterminé expérimentalement χ_a, χ_b, $\chi_{c'}$, A, B, C, on pourrait espérer calculer les cosinus directeurs α_i. Malheureusement le calcul n'offre aucune précision dans ce sens. Mais on peut cependant tirer des conclusions intéressantes sur l'orientation des molécules dans le cristal :

I. Aucune susceptibilité moléculaire n'est égale à une susceptibilité cristalline ; il n'y a donc pas d'axes magnétiques cristallin et molécu laire confondus.

II. Deux susceptibilités cristallines, χ_a et $\chi_{c'}$, sont très voisines ; deux axes principaux moléculaires doivent être à peu près dans le plan bis-

secteur de χ_a, $\chi_{c'}$. Dans ces conditions deux types de structure seraient possibles :

a) Les axes A et B sont dans le plan bissecteur de χ_a, $\chi_{c'}$, C est perpendiculaire à ce plan. L'axe portant B fait un angle d'environ 20° avec χ_b.

b) Les axes B et C sont dans le plan bissecteur de χ_a, χ_b et font un angle de 45° environ avec χ_b.

CHAPITRE III

Molécules polyphényliques à forte anisotropie.

A. — *Polyphényles à noyaux directement liés.*

1. Le biphényle — $C_6H_5 — C_6H_5$. — Nous avons vu précédemment que l'insulation électronique était réalisée quand deux cycles benzéniques étaient liés par l'intermédiaire de deux atomes (dibenzyle) ou d'un atome (diphénylméthane). Il est intéressant de savoir s'il est encore possible de considérer deux cycles comme insulés, quand ils sont directement liés, comme dans le biphényle.

Une molécule polyphénylique qui posséderait n cycles benzéniques insulés aurait un produit $\Delta^2R^2_M$ inférieur ou égal à $n^2 \times \Delta^2_0R^2_{M_0}$, $\Delta^2_0R^2_{M_0}$ étant relatif au benzène ; le produit maximum serait obtenu pour tous les cycles parallèles. Dans le cyclohexane, $\Delta^2_0R^2_{M_0} = 34{,}5$ cm^6.

Nous avons mesuré le produit $\Delta^2R^2_M$ du biphényle : $\Delta^2R^2_M = 210$ cm^6.

Si les cycles étaient insulés, le produit $\Delta^2R^2_M$ maximum serait : $4 \times 34{,}5 = 138$ cm^6.

On peut comparer de plus la réfraction moléculaire expérimentale à celle calculée par additivité en supposant les cycles insulés (voir tableau IV, p. 678) :

$$R_{M\,exp} = 52{,}33 \text{ cm}^3 ; \qquad R_{M\,calc} = 50{,}97 \text{ cm}^3.$$

L'accord n'est pas réalisé, bien au-delà du domaine de validité de la systématique.

Ces deux résultats s'expliquent facilement si on admet une délocalisation des électrons π, non plus seulement dans chaque cycle, mais encore entre les deux cycles.

Délocalisation et planéité du biphényle. — De nombreux auteurs ont cherché à savoir si les cycles benzéniques du biphényle étaient insulés et coplanaires (35). Dhar (36), puis Kitaigorodskii (37), en étudiant le biphényle cristallisé aux rayons X, ont trouvé un centre de

symétrie dans la molécule, ce qui exige sa planéité à l'état solide. La longueur de la liaison centrale est de 1,48 Å, au lieu de 1.54 Å pour une liaison simple. Dans le gaz, Bastiansen (38) a retrouvé 1,49 Å.

La mesure des moments dipolaires est aussi en faveur d'une délocalisation des électrons, les résultats trouvés exigent l'existence de formes mésomères, impossible avec des cycles insulés.

L'étude de l'absorption ultra-violette des dérivés substitués du biphényle en solution indique clairement les conditions de délocalisation. Le benzène possède dans l'ultra-violet une bande d'absorption, de structure fine, dont le maximum est à 2500 Å et le coefficient d'extinction $\varepsilon = 200$; une autre bande se situe à 2 100 Å. Pour des molécules qui ne présentent pas *a priori* de délocalisation internucléaire (dibenzyle, diphénylméthane, etc...), on retrouve la bande de 2 500 Å dont on peut obtenir une structure fine (14) (39).

Par contre le biphényle lui-même présente un spectre différent ; s'il existe encore une bande dont le maximum se situe à 2 500 Å, on n'en a pas obtenu une structure fine, et surtout son coefficient d'extinction se situe autour de 20 000. Des auteurs ont montré d'autre part que cette bande ne correspondait pas à la bande de 2 500 Å du benzène, mais à celle de 2 100 Å (40). Dans les molécules polyphényliques comportant plus de deux cycles benzéniques et tous liés en para, l'effet augmente proportionnellement au nombre de cycles (31). Dans les dérivés métasubstitués, il semblerait que la délocalisation internucléaire soit du même ordre de grandeur que dans le biphényle (39) (40).

On a montré théoriquement que le fort effet batochrome et la croissance d'intensité d'absorption du type biphényle sont dus à l'existence d'une résonance électronique entre les deux cycles (41). Les structures les plus stables sont les plus proches de la coplanéité (35) (42). La résonance internucléaire est négligeable quand l'angle entre les cycles est supérieur à 25° (40) (42) (43).

Nous avons calculé la distance minimum H . . . H entre deux atomes d'hydrogène appartenant aux deux cycles. Quand la molécule de biphényle est plane, H . . . H = 1,77 Å. On sait que la distance minimum entre deux atomes d'hydrogène appartenant à des molécules différentes, sans interaction, est : H . . . H = 2,30-2,40 Å. L'angle φ correspondant serait 40°.

En résumé, il existe une délocalisation internucléaire importante dans le biphényle ; elle doit entraîner une structure proche de la coplanéité.

Nous avons retrouvé cette délocalisation dans l'étude des diphénylbenzènes.

II. Les diphénylbenzènes ($C_6H_5)_2C_6H_4$). — Nous avons pu étudier par diffusion Rayleigh l'orthodiphénylbenzène et le métadiphényl

benzène, en solution dans le cyclohexane, mais non le paradiphénylbenzène, ni les polyphényles comportant plus de trois noyaux, car leur solubilité dans les solvants usuels n'est pas suffisante. Nous avons complété de plus l'étude de l'orthodiphénylbenzène par des mesures magnétiques.

Si les cycles benzéniques étaient insulés, on pourrait calculer leur orientation dans la molécule comme précédemment. A partir des équations générales du premier chapitre, et en assimilant la molécule de diphénylbenzène à une molécule de diphénylméthane sur l'axe binaire de laquelle vient se placer le cycle central, on obtient facilement les réfractivités principales moléculaires suivantes pour trois cycles insulés :

$$A = \alpha_{xx} = c + 3G + (g - G)\left[\frac{\sin^2\varphi\cos\beta}{\sin^2\theta} + 3/2 - \sin^2\varphi\sin^2\beta\right].$$

$$B = \alpha_{yy} = c + 3G + (g - G)\left[-\frac{\sin^2\varphi\cos\beta}{\sin^2\theta} + 3/2 - \sin^2\varphi\sin^2\beta\right].$$

$$C = \alpha_{zz} = c + 3G + 2(g - G)\sin^2\varphi\sin^2\beta.$$

Nous avons admis que les deux cycles extérieurs faisaient le même angle φ avec le cycle central. β est l'angle de chaque liaison cycle central-cycle extérieur avec l'axe de symétrie binaire oz ; θ est l'angle de l'axe oy et du cycle central ; il est défini par la relation :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\sin^2\varphi\cos\beta}{3 - 2\sin^2\varphi(1 + \cos^2\beta)},$$

c est la réfractivité des éléments de la molécule autres que les cycles benzéniques, considérés comme isotropes. D'où :

$$m^2 = \frac{\Delta^2 R_M^2}{\Delta_0^2 R_{M_0}^2} = 3[2\cos^2\varphi + (1 - 2\sin^2\varphi\sin^2\beta)^2].$$

L'angle β prend des valeurs différentes suivant que le dérivé est substitué en ortho, méta ou para.

Le rapport m^2 d'un diphénylbenzène à cycles insulés doit être obligatoirement inférieur ou égal à 9. Le produit $\Delta^2 R_M^2$ dans le cyclohexane ne doit pas dépasser $9 \times 34{,}5 = 310{,}5$ cm^6.

A. *Le métadiphénylbenzène.* — Le produit $\Delta^2 R_M^2$ expérimental est égal à 516 cm^6. Les cycles benzéniques du métadiphénylbenzène ne sont pas insulés, il existe une résonance électronique entre les cycles.

La réfraction moléculaire expérimentale (78,87 cm^3) diffère de 4,7 p. 100 de celle calculée par additivité de cycles insulés (75,36 cm^3) ; cet écart est proportionnellement supérieur à celui du biphényle.

B. *L'orthodiphénylbenzène.* — Dans l'orthodiphénylbenzène l'angle β est égal à 150°. Le produit $\Delta^2 R_M^2$ expérimental a pour valeur 201 cm^6.

Ceci correspond à un angle $\varphi = 37 \pm 4°$ et des distances minima entre atomes de carbone et d'hydrogène de cycles différents :

$$C \ldots C = 2{,}42 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad H \ldots H = 2{,}28 \text{ Å}.$$

La distance C ... C est faible. De plus, la réfraction moléculaire expérimentale est de 77,56 cm³ (voir tableau IV, p. 678). L'écart (2,9 p. 100) est très supérieur à celui que permet l'approximation de la systématique (1 p. 100). Dans l'orthodiphénylbenzène les trois cycles ne sont donc pas indépendants. Cette molécule étant très encombrée, l'angle φ doit être supérieur à 30° ; pour un angle de cette importance, nous avons vu que la délocalisation internucléaire du type biphényle est négligeable. De plus une résonance importante devrait conduire à une longueur de liaison C — C entre cycles proche de celle du biphényle (44) : 1,48 Å ; la valeur expérimentale est au contraire voisine de celle d'une simple liaison, 1,52 Å (45). C'est donc une nouvelle forme d'interaction nucléaire qui existe dans cette molécule. Nous pouvons supposer que les cycles extérieurs étant très proches il se produit un écrasement partiel des orbites électroniques, semblable à ce qu'a observé Pascal par magnétisme dans les composés polyhalogénés (46).

Nous allons retrouver ce phénomène dans l'étude magnétique de l'orthodiphénylbenzène cristallisé.

III. Étude magnétique de l'orthodiphénylbenzène. — A. *Susceptibilité moyenne.* — Nous avons mesuré la susceptibilité moyenne de l'orthodiphénylbenzène :

$$\bar{\chi}_{exp} = -149{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.}$$

cette valeur est en bon accord avec celle déterminée par Hoarau (13) : $-150{,}4 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. A partir de la systématique de Pascal, on peut calculer la susceptibilité de cette molécule en faisant l'hypothèse que les cycles sont insulés :

(13) $$\bar{\chi}_{calc} = -156{,}4 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.}$$

Comme pour la réfraction moléculaire, il y a un écart important entre les valeurs expérimentale et calculée (5 p. 100) (1). Les trois cycles benzéniques de l'orthodiphénylbenzène ne sont pas insulés. Mais si la réfraction moléculaire varie fortement quand il y a délocalisation du type biphényle, par contre la susceptibilité moyenne n'y est pas sensible (13). Nous vérifions ainsi que l'interaction nucléaire dans l'orthodiphénylbenzène a une nature différente de celle rencontrée dans les polyphényles précédents.

(1) On remarque que les différences sont en sens opposé pour $\bar{\chi}$ et R_M.

Ce phénomène apparaît encore dans l'étude des susceptibilités principales de la molécule.

B. *Susceptibilités principales.* — Comme pour le diphénylméthane, nous allons comparer les susceptibilités principales d'une molécule théorique d'orthodiphénylbenzène formée de trois cycles insulés et nous les comparerons aux susceptibilités principales de la maille cristalline, données par l'expérience. Clews et Lonsdale (47) firent en 1937 un essai de ce genre ; en admettant les trois cycles insulés, ils conclurent que l'angle φ entre les cycles est d'au moins 50°. En nous servant des résultats optiques et magnétiques que nous venons d'exposer, nous avons pensé pouvoir donner une meilleure interprétation théorique des résultats expérimentaux.

Susceptibilités principales moléculaires théoriques. — D'après les formules générales des diphénylbenzènes, les susceptibilités principales moléculaires du dérivé orthosubstitué sont :

$$A = \chi_{xx} = c + 3K_1 + (K_3 - K_1)\left[-\frac{\sqrt{3}\sin^2\varphi}{2\sin^2\theta} + 3/2 - \frac{\sin^2\varphi}{4}\right].$$

$$B = \chi_{yy} = c + 3K_1 + (K_3 - K_1)\left[\frac{\sqrt{3}\sin^2\varphi}{2\sin^2\theta} + 3/2 - \frac{\sin^2\varphi}{4}\right].$$

$$C = \chi_{zz} = c + 3K_1 + (K_3 - K_1)\frac{\sin^2\varphi}{2}.$$

Ces expressions ne sont valables que pour des cycles insulés ; c tient compte de la suppression supposée isotrope de quatre atomes d'hydrogène des trois cycles. $c = +8{,}0 \cdot 10^{-6}$ C. G. S. d'après la systématique de Pascal (13). K_1 est la susceptibilité principale perpendiculaire à ce plan. Lemanceau, Pacault et Joussot-Dubien (12) (34) ont déterminé ces susceptibilités :

$$K_1 = -34{,}9 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.}$$
$$K_3 = -94{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.}$$

Nous avons porté sur le graphique VIII les valeurs numériques de A, B, C quand φ varie de 0° à 90°. La susceptibilité moyenne est toujours égale à $K = 156{,}4 \cdot 10^{-6}$ C. G. S.

Susceptibilités principales cristallines expérimentales. — L'orthodiphénylbenzène cristallise dans le système orthorhombique. Clews et Lonsdale (47) n'ont pas trouvé d'extinctions systématiques sur les spectres de rayons X ; le groupe spatial est $P_{2_1,2_1,2_1}(D_2^4)$ ou un groupe voisin. Il y a quatre molécules par maille ; une seule est indépendante, les trois autres se retrouvent par symétrie.

Les paramètres de la maille ont pour valeur :

$$a = 18{,}6 \text{ Å} ; \qquad b = 6{,}05 \text{ Å} ; \qquad c = 11{,}8 \text{ Å}.$$

Nous avons préparé une série de monocristaux par refroidissement du liquide au-dessous du point de fusion. Nous avons mesuré leurs ani-

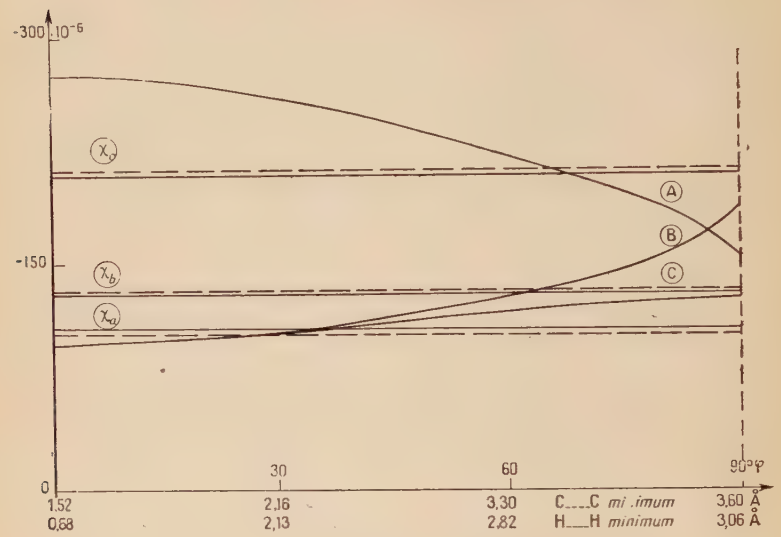


Fig. 6.

sotropies magnétiques principales à 300° K et 80° K ; les valeurs moyennes en unités 10^6C. G. S. et ramenées à 1 molécule sont les suivantes :

Tableau IX

	T = 300° K	T = 80° K
$\chi_c - \chi_a$	— 101,5	— 107,6
$\chi_b - \chi_a$	— 23,6	— 27,0
$\chi_c - \chi_b$	— 77,9	— 80,6

Nous avons vu que la susceptibilité moyenne expérimentale avait pour valeur :

$$\bar{\chi} = -149{,}1 \cdot 10^{-6} \text{ C. G. S.}$$

D'où les susceptibilités principales cristallines :

TABLEAU X

	T = 300° K	T = 80° K
χ_a	— 107,4	— 104,2
χ_b	— 131,0	— 131,2
χ_c	— 208,9	— 211,8

Les susceptibilités cristallines principales sont connues à un pour cent près. Nous les avons portées sur le graphique VIII.

Discussion. — Par définition, les susceptibilités principales cristallines χ_a, χ_b, χ_c doivent être les projections, suivant les règles d'un tenseur du second ordre, des susceptibilités principales de la molécule A, B. C. Nous admettons en effet d'après Clews et Lonsdale, qu'il n'existe qu'un type de molécule dans la maille. Dans ce cas, les valeurs des susceptibilités principales cristallines doivent être toutes comprises entre la plus grande et la plus petite susceptibilité principale moléculaire. Sur le graphique VIII, ces conditions ne sont réalisées que pour un angle φ inférieur à 30°. Or il est peu probable que φ soit inférieur à cette valeur, puisque dans ce cas deux atomes de carbone seraient à moins de 2,16 Å l'un de l'autre et deux atomes d'hydrogène à moins de 2,13 Å.

Nous en concluons que les susceptibilités principales d'une molécule d'orthodiphénylbenzène à cycles insulés ne sont pas compatibles avec les susceptibilités cristallines expérimentales. C'est une nouvelle preuve d'une interaction électronique entre les cycles dans cette molécule.

Une structure possible est celle pour laquelle l'axe de symétrie binaire de la molécule, portant c, est proche de l'axe cristallographique a. En admettant, en première approximation, que la dépréciation de la susceptibilité moyenne se répartit de façon isotrope sur A, B, C, on voit que la susceptibilité cristallographique χ_a serait voisine de la susceptibilité moléculaire C rectifiée $(C - (\overline{\chi} - \overline{K}))$ pour un angle φ compris entre 30° et 50° ; cette orientation correspondrait à une distance minimum C . . C d'environ 2,50 Å et H . . . H, de 2,30 Å.

Mais nous faisons cette hypothèse sous toutes réserves, en attendant qu'une étude complète aux rayons X fixe définitivement l'orientation des molécules d'orthodiphénylbenzène dans le cristal.

B. — *Polyphényles à atome central du groupe V. diphénylamine, triphénylamine, phosphine, stibine et bismuthine.*

Dans les chapitres précédents nous avons étudiés des molécules dont les seuls éléments anisotropes étaient les cycles benzéniques. Mais on peut envisager le cas de substituants anisotropes ; il peut même y avoir une interaction électronique entre ces substituants et les cycles. Comme nous allons le voir, c'est le cas des polyphényles dont l'atome central appartient au groupe V de la classification périodique de Mendéléieff (N, P, Sb, Bi). L'existence d'un doublet libre dans ces atomes donne lieu à une résonance importante dans toute la molécule.

Nous avons pu admettre que l'anisotropie optique du triphénylméthane provenait uniquement de celle des cycles benzéniques, la répartition électronique de l'atome central est isotrope ; l'expérience a montré que nous pouvions négliger l'anisotropie des liaisons σ. Mais dans la triphénylamine, l'atome d'azote conserve un doublet libre, dont on ne connaît pas *a priori* la symétrie, ni l'interaction possible avec les cycles benzéniques. Le problème est évidemment le même pour les triphénylphosphine, stibine et bismuthine.

On peut envisager *a priori* trois possibilités pour ce doublet :

1) Il a une symétrie sphérique autour de l'atome central et est indépendant du reste de la molécule. Dans ce cas son anisotropie doit être nulle et les cycles benzéniques insulés.

2) Sa symétrie n'est pas sphérique et il n'a pas d'interaction notable sur les cycles. A l'anisotropie des cycles s'ajoute simplement celle du doublet isolé.

3) Le doublet résone avec les électrons π des cycles. L'anisotropie de la molécule doit être supérieure à la somme des anisotropies des cycles insulés.

Dans la triphénylbismuthine les trois liaisons du bismuth sont coplanaires ; nous allons voir que cette structure est incompatible avec une symétrie sphérique du doublet électronique. Nous verrons ensuite que l'anisotropie optique et la réfraction moléculaire expérimentale de ces composés ne s'expliquent que par l'existence d'une résonance importante entre les cycles benzéniques, par l'intermédiaire du doublet libre.

1) Orbitale du doublet électronique libre. — On sait que les cinq électrons des couches extérieures de l'azote sont répartis sur une orbite $2s$ et trois orbites $2p$. Si à chaque électron correspondait une orbitale pure, le doublet aurait une symétrie sphérique ($2s$) et les trois liaisons seraient à 90° l'une de l'autre (orbitale $2p$).

Mais l'expérience montre que cet angle n'est jamais égal à 90° ; il oscille entre 96° et 113° (48) pour les dérivés aliphatiques de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. Il est de 120° dans la triphé-

nylbismuthine cristallisée (49) et sans doute dans les dérivés analogues de l'antimoine, du phosphore et de l'azote. Dans ces conditions, un calcul simple de mécanique ondulatoire montre que le doublet libre a la symétrie de révolution d'une orbitale p ; il est donc anisotrope. On sait qu'il existe une grande possibilité de résonance entre les orbitales p d'électrons libres, comme dans le benzène. C'est pourquoi on peut déjà s'attendre à une délocalisation électronique entre les cycles benzéniques et le doublet libre dans les triphénylbismuthine, stibine, phosphine et amine.

2) Anisotropie optique. — Nous avons mesuré les anisotropies optiques de la diphénylamine, des triphénylamine, phosphine, stibine bismuthine en solution dans le cyclohexane. Les solutions des trois derniers composés se décomposant dans l'air, nous les avons préparées et conservées en atmosphère inerte (azote). Les rapports m^2 donnés par l'expérience sont présentés dans le tableau XI :

Tableau XI

Composés	m^2
Triphénylbismuthine	5,22
Triphénylstibine	3,94
Triphénylphosphine	3,01
Triphénylamine	6,87
Diphénylamine	7,04

Discussion. — Nous avons montré dans le chapitre II que les orientations des cycles benzéniques dans un polyphényle cristallisé ou en solution diffèrent au plus de quelques degrés. De plus l'angle φ varie peu pour un même type de molécule quand on change l'atome central (tétraphénylméthane, silane, stannane et plomb).

Au cours de cette discussion nous calculerons ces orientations (φ_s) en solution, en admettant les cycles insulés et le doublet isotrope. Puis nous les comparerons aux angles φ_c déterminées par les rayons X dans les cristaux. Si l'hypothèse de l'insulation est réalisée, les angles φ_s et φ_c doivent être voisins.

Triphénylamine, phosphine, stibine et bismuthine. — Nous admettons que les trois liaisons cycle-atome central sont coplanaires, et que les cycles font le même angle φ avec l'axe ternaire comme dans la triphénylbismuthine cristallisée (49). Le calcul des réfractivités principales est le même que pour le triphénylmétane. On obtient une expression analogue pour m^2, mais β est ici égal à 90° :

$$m^2 = \frac{9}{4}(1 - 3\sin^2\varphi).$$

D'où les angles φ_c du tableau XII :

TABLEAU XII

Composés	φ^c
Triphénylamine.	73°
Triphénylphosphine	58°
Triphénylstibine	62°
Triphénylbismuthine	66°30′

Par étude aux rayons X, Wetzel (49) a trouvé que chaque cycle de la triphénylbismuthine faisait un angle de $59 \pm 4°$ avec le plan des liaisons du bismuth, soit $\varphi_c = 31 \pm 4°$.

Cet angle est très différent de ceux calculés ci-dessus. On ne peut donc pas expliquer les anisotropies optiques expérimentales de ces polyphényles en faisant l'hypothèse de cycles insulés et d'un doublet isotrope.

Cycles insulés et doublet anisotrope. — Si les cycles sont insulés, l'anisotropie du doublet électronique doit être suffisante pour expliquer la différence entre l'anisotropie optique expérimentale et celle de trois cycles benzéniques.

Dans la triphénylbismuthine cristallisée, $\varphi = 37°$. Si φ restait le même en solution, le produit $\Delta^2 R_M^2$ de l'ensemble des trois cycles insulés serait égal à :

$$\Delta^2 R_M^2 = 3{,}24 \text{ cm}^6.$$

Sans le doublet, la molécule de triphénylbismuthine serait presque isotrope. L'anisotropie expérimentale devrait être égale à celle du doublet. Si a et b sont les réfractivités principales du doublet, nous devrions avoir :

$$(a - b)^2 = 255 . 10^{-48} \text{ cm}^6.$$

Pour le benzène :

$$\Delta^2 R_M^2 = 34{,}5 \text{ cm}^6,$$

d'où :

$$(G - g)^2 = 48{,}8 . 10^{-48} \text{ cm}^6.$$

Il n'est pas possible que l'anisotropie du doublet soit aussi grande.

En conclusion, on ne peut expliquer les fortes anisotropies optiques expérimentales des triphénylamine, phosphine, stibine et bismuthine que par une délocalisation électronique importante entre les cycles benzéniques.

Diphénylamine. — Nous avons vu que le produit $\Delta^2 R_M^2$ d'une molécule possédant deux cycles benzéniques insulés est au maximum de $4 \times 34{,}5 = 138$ cm^6, soit un rapport m^2 inférieur ou égal à 4. La valeur expérimentale de m^2 est 7,04. Les cycles ne sont pas insulés.

Nous avons mesuré la réfraction moléculaire de la diphénylamine : $R_{M\,exp} = 59{,}96$ cm^3. La réfraction moléculaire d'une molécule dont les deux cycles et le doublet électronique seraient insulés, aurait pour valeur : $R_{M\,calc} = 54{,}57$ cm^3. La différence est très importante (10 p. 100). Comme la grande anisotropie optique expérimentale, elle est due à la résonance entre les cycles benzéniques et le doublet libre.

En conclusion, on doit admettre une délocalisation électronique importante entre les cycles, par l'intermédiaire du doublet libre, dans tous les polyphényles précédents.

Jaffé (50) a été conduit aux mêmes conclusions en étudiant l'absorption ultra-violette des solutions de ces composés. Les dérivés polyphénylyques des atomes du groupe V dont les cinq valences sont occupées présentent une bande d'absorption à 2 500 Å, à structure fine, analogue à celle du benzène. Par contre les spectres sont totalement différents quand l'atome central conserve un doublet libre. La structure vibrationnelle disparaît et l'intensité d'absorption croît fortement. Comme pour les polyphényles à cycles directement liés, on explique ce phénomène par une délocalisation électronique des cycles.

C. — *Polyphenyles à substituant polaire.*

Chlorotriphénylstannane : $(C_6H_5)_3SnCl$.

Bromotriphénylgermane : $(C_6H_5)_3GeBr$.

L'expérience nous a montré que les cycles benzéniques sont pratiquement les seuls éléments anisotropes des polyphénylméthanes (voir chapitre II). Dans ces molécules toutes les liaisons sont homopolaires, leur anisotropie est très faible ou nulle.

Mais si une liaison MX, de l'atome central M, est polaire, nous ne savons pas *a priori* si son anisotropie est encore négligeable devant celle des cycles benzéniques. De plus, le caractère ionique de cette liaison peut être suffisant pour que les molécules s'accouplent. Nous allons voir que le chlorotriphénylstannane et le bromotriphénylgermane semblent ainsi formés de molécules doubles en solution.

1) Molécule simple a liaison polaire isotrope. — Si l'anisotropie de la liaison polaire est faible ou nulle, on peut calculer l'orientation des cycles benzéniques à partir des anisotropies optiques des molécules et du benzène, comme pour les polyphénylméthanes.

Faisons l'hypothèse que la molécule possède un axe de symétrie ternaire. Cet axe a été mis en évidence dans le bromotriphénylméthane cristallisé (51). Pour une molécule simple, le calcul est identique à celui du triphénylméthane. On est conduit aux mêmes relations, en particulier :

$$m^2 = \frac{9}{4}(1 - 3\sin^2\varphi\sin^2\beta)^2.$$

Nous avons déterminé expérimentalement les rapports m^2 du chlorotriphénylstannane ($m^2 = 5{,}09$) et du bromotriphénylgermane (1) ($m^2 = 5{,}70$) ; nous avons étudié le bromotriphénylgermane en solution dans le tétrachlorure de carbone, sa solubilité dans le cyclohexane étant insuffisante. Ces valeurs de m^2 conduisent aux angles φ et aux distances minima entre atomes suivantes :

$$\varphi = 75°30' \pm 2° ; \qquad \begin{matrix} C \ldots C = 3{,}56 \pm 0{,}06 \text{ Å}, \\ H \ldots H = 1{,}98 \pm 0{,}05 \text{ Å}, \end{matrix}$$

pour le chlorotriphénylstannane

$$\varphi = 80° \pm 2° ; \qquad \begin{matrix} C \ldots C = 3{,}21 \pm 0{,}06 \text{ Å}, \\ H \ldots H = 1{,}52 \pm 0{,}05 \text{ Å}, \end{matrix}$$

pour le bromotriphénylgermane :

$$(Ge - C = 1{,}98 \pm 0{,}03 \text{ Å } (53)).$$

Nous avons vu que dans les polyphénylméthanes, silanes, stannanes et plombanes, la distance minimum entre atomes d'hydrogène n'est jamais inférieure à la somme des rayons de Van der Waals généralement admis : 2,30 Å. De plus, la distance minimum entre atomes de carbone est de $4{,}00 \pm 0{,}06$ Å dans les tétraphénylstannane et tétraparaphénylstannane cristallisés.

Nous ne pouvons donc pas représenter le chlorotriphénylstannane et le bromotriphénylgermane en solution par une molécule simple, à liaison polaire isotrope.

2) Molécule simple a liaison polaire anisotrope. — L'échec du calcul précédent pourrait être dû à une anisotropie non négligeable de la liaison polaire. Nous ne connaissons pas la distance minimum C ... C entre atomes de carbone dans les deux molécules étudiées. Si C ... C avait la même valeur en solution et dans le cristal, 4,00 Å pour les polyphénylstannanes, l'angle φ serait de 51°30' dans le chlorotriphénylstannane. Pour uue molécule dont les cycles benzéniques seraient les

(1) Nous remercions très vivement M. le Pr Lesbre, de la Faculté des Sciences de Toulouse, pour le don de chlorotriphénylstannane et de tétraphénylgermane. Nous avons préparé le bromotriphénylgermane, par bromuration du tétraphénylgermane en solution dans le tétrachlorure de carbone anhydre (52).

seuls éléments anisotropes, le produit $\Delta^2 R_M^2$ du chlorotriphénylstannane dans le cyclohexane aurait pour valeur :

$$\Delta^2 R_M^2 = 28{,}5 \text{ cm}^6.$$

Rappelons que la valeur expérimentale est :

$$\Delta^2 R_M^2 = 175 \text{ cm}^6.$$

Si a et b étaient les réfractivités principales de la liaison Sn — Cl, il faudrait que :

$$(a - b)^2 = 65{,}5 . 10^{-48} \text{ cm}^6$$

pour que l'anisotropie de la liaison Sn — Cl rende compte de l'excès d'anisotropie de la molécule. Nous avons vu que pour une molécule de benzène :

$$(G - g)^2 = 48{,}8 . 10^{-48} \text{ cm}^6.$$

Une telle anisotropie de la liaison Sn — Cl n'est pas possible. Il en est de même pour le bromotriphénylgermane. Pour une distance minimum C ... C probable de 3,5 Å environ, le produit $\Delta^2 R_M^2$ serait de 70,5 cm^6 ; le produit expérimental est 177 cm^6.

Il ne faut pas s'attendre non plus à une délocalisation électronique entre les cycles benzéniques, quand une liaison de l'atome central est polarisée. En effet les spectres d'absorption ultra-violette de molécules telles que :

$$(C_6H_5)_3SbCl_2, \qquad (C_6H_5)_3PO, \qquad (C_6H_5)_3P_2OH,$$

sont identiques à celui du benzène (50).

En conclusion, nous ne pouvons pas retrouver l'anisotropie optique expérimentale du chlorotriphénylstannane et du bromotriphénylgermane en faisant l'hypothèse d'une molécule simple.

3) Molécule double a liaison polaire isotrope. — Dans le bromotriphénylméthane cristallisé, l'unité de structure est, semble-t-il, constituée par 2 molécules accouplées admettant le même axe de symétrie ternaire (51) (54). La distance entre les deux atomes de brome Br ... Br (3,34 ± 0,015 Å) est inférieure à une liaison de Van der Waals habituelle (3,90 Å) et les liaisons C — Br (1,99 ± 0,03 Å) sont plus longues que dans les composés normaux (1,91 Å).

Faisons l'hypothèse que 2 molécules sont associées en solution comme dans le solide, et que ce phénomène est commun à toutes les molécules du type $(C_6H_5)_3MX$, où X est un atome d'halogène. Admettons que 2 molécules de chlorotriphénylstannane ou de bromotriphénylgermane en solution sont accouplées suivant le même axe ternaire.

Si on néglige l'anisotropie des éléments autres que les cycles benzéniques, on peut calculer l'orientation des cycles, comme pour les poly-

phénylméthanes. Remarquons qu'il est indifférent que les 2 molécules soient fixes ou tournent librement, l'une par rapport à l'autre ; en effet, pour chaque molécule, l'ellipsoïde de réfractivité a toujours une symétrie de révolution autour de l'axe ternaire.

Pour une molécule double, le produit $\Delta^2 R_M^2$ est multiplié par deux. Les axes principaux des 2 molécules associées étant confondus, les réfractivités principales s'ajoutent directement, d'où la relation :

$$m^2 = 9(1 - 3 \sin^2 \varphi \sin^2 \beta)^2.$$

Admettons que β soit encore égal à 109°28′ comme dans le triphénylméthane. D'où les résultats suivants :

$m^2 = 10{,}17$; $\varphi = 61°30' \pm 2°$; C ... C = 3,71 ± 0,06 Å, H ... H = 2,72 ± 0,05 Å,

pour le chlorotriphénylstannane.

$m^2 = 11{,}40$; $\varphi = 62°0 \pm 2°$, C ... C = 3,45 ± 0,06 Å, H .. H = 2,42 ± 0,05 Å,

pour le bromotriphénylgermane.

Ces résultats sont logiques, comparés à ceux des autres polyphénylméthanes (voir tableau V, p. 690).

Nous n'avons pas tenu compte dans ce calcul d'une anisotropie possible des liaisons polaires Sn — Cl et Ge — Br. Mais elle n'est probablement pas assez importante pour modifier profondément ce résultat.

En conclusion, il semble que le chlorotriphénylstannane et le bromotriphénylgermane en solution soient formés de molécules doubles, possédant le même axe ternaire. C'est pour cette hypothèse seulement que les distances minima calculées entre atomes de cycles différents sont satisfaisantes et en bon accord avec celles des polyphényles de la même série.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons étudié une série de molécules polyphényliques en solution (diffusion Rayleigh) ou cristallisées (susceptibilités magnétiques d'un monocristal).

I. — A) Dans certaines molécules, les cycles benzéniques sont « insulés ». Les polarisabilités principales optiques ou magnétiques sont alors des fonctions simples des polarisabilités principales des cycles et de leur orientation dans la molécule. En comparant les anisotropies optiques de ces molécules en solution à celle du benzène, nous avons déterminé l'orientation des cycles dans chaque molécule (angle φ), les distances minima entre atomes de carbone (C ... C) ou d'hydrogène (H ... H)

appartenant à des cycles différents. Nous les avons comparés aux résultats obtenus, par étude aux rayons X, de polyphényles cristallisés. Nous avons obtenu les valeurs numériques du tableau V (p. 690).

A l'exception du dibenzyle, les molécules ci-dessus sont constituées par plusieurs cycles benzéniques liés à un atome central M (carbone, silicium, etc.).

La distance minimum trouvée habituellement entre deux cycles benzéniques *non chimiquement liés* est de 3,7 Å. Dans plusieurs des molécules ci-dessus, la distance minimum entre deux atomes de carbone de cycles différents est très inférieure à 3,7 Å. Dans ce cas les cycles sont en contact et les rayons de Van der Waals des atomes de carbone sont fonction :

1° du milieu (solution ou cristal) ; pour un même type de molécule, les distances C . . . C semblent plus petites en solution que dans le cristal ;

2° dans le même milieu, *de la nature de l'atome central* M. Les distances C . . . C diffèrent fortement quand le carbone est remplacé par du silicium, de l'étain ou du plomb.

Par contre, ces distances de Van der Waals restent identiques, aux erreurs expérimentales près, dans les composés ayant le même atome central, mais possédant deux, trois ou quatre cycles par molécule. Il est à noter que les distances de Van der Waals en solution entre atomes d'hydrogène H. . H restent pratiquement égales à 2,30-2,40 Å, distance habituelle entre deux atomes appartenant à deux molécules différentes, dans un réseau cristallin.

B) Nous avons montré que les molécules du type $(C_6H_5)_4M$ admettent en solution un axe de symétrie inverse $\bar{A}_4$, comme dans le cristal.

C) En comparant les anisotropies optiques et magnétiques du diphénylméthane en solution et cristallisé, nous avons obtenu des renseignements intéressants sur l'orientation de la molécule dans la maille cristalline.

II. — A) D'autres molécules polyphényliques présentent une exaltation importante de l'anisotropie. Elle est due à une délocalisation électronique entre les cycles benzéniques, directement (biphényle, métadiphénylbenzène) ou par l'intermédiaire d'électrons libres (polyphénylamines, phosphine, . . .).

B) Dans l'orthodiphénylbenzène, l'encombrement stérique interdit une telle délocalisation et on observe cependant des valeurs anormales des polarisabilités optiques ou magnétiques. Il y a là un phénomène nouveau, lié sans doute au fort encombrement stérique de la molécule.

C) Dans les polyphényles du type $(C_6H_5)_3MX$, où X est un atome d'halogène, la valeur de l'anisotropie expérimentale ne s'explique que par l'existence d'une association bimoléculaire en solution. Selon cette

hypothèse, les orientations des cycles et les distances C ... C entre atomes de deux cycles sont peu différentes des valeurs suivantes :

Tableau XIII

Composé en solutions	φ	C ... C Å	H ... H Å
Bromotriphénylgermane . . .	63° ± 2°	3,45 ± 0,06	2,42 ± 0,05
Chlorotriphénylstannane . . .	61°30′ ± 2°	3,71 ± 0,06	2,72 ± 0,05

Par ces exemples, nous voyons l'aide importante que peut apporter la diffusion Rayleigh dans l'étude de la structure des molécules en solution. Dans cet état, les molécules ont des propriétés situées entre celles du cristal et de la vapeur. Les interactions moléculaires y sont moins importantes que dans le cristal, mais plus que dans le gaz. Ce n'est cependant pas l'état liquide car, les molécules voisines ne sont pas de la même nature, elles appartiennent au solvant (solutions diluées).

Nous avons vu que l'anisotropie optique est très sensible aux interactions moléculaires et aux déplacements électroniques. Nous pensons que la diffusion Rayleigh permettra de mettre en évidence les associations moléculaires en solution, les liaisons H par exemple, la résonance électronique entre groupes d'atomes, etc. En l'accouplant à l'étude magnétique des cristaux, nous pouvons espérer suivre l'évolution des édifices moléculaires au cours des changements d'état.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Cabannes. — *La diffusion moléculaire de la lumière*. Les Presses Universitaires de France, Paris, 1929.
(2) A. Rousset et A. Pacault. — *C. R.*, 1954, **238**, n° 7, 1705.
(3) P. Bothorel, A. Pacault et A. Rousset. — *Cahiers de Physique*, 1956, **66**, n° 8, 71-72.
(4) A. Rousset et R. Lochet. — *J. Physique et le Radium*, 1952, **13**, 289.
A. Rousset et R. Lochet. — *C. R.*, 1955, **240**, 70-73.
R. Lochet. — *J. Physique et le Radium*, 1952, **13**, 89-91.
(5) G. de Vaucouleurs. — *Ann. Phys.*, 1951, **6**, 213.
(6) C. I. Carr et B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1616.
(7) R. Lochet, A. Massoulier et A. Rousset. — Colloque sur l'Optique moléculaire et la Physicochimie structurale. Bordeaux, mai 1956. *Cahiers de Physique*, 1956, **71-72**, 63.
(8) C. V. Raman et K. S. Krishnan. — *Phil. Mag.*, 1928, **5**, 498.
(9) N. Lumbroso-Bader. — *Thèse Paris*, 1955.

(10) K. S. Krishnan, B. C. Guha et S. Banerjee. — *Phil. Trans. Faraday Society*, 1933, A **231**, 235.
(11) K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **171**, 541-568.
(12) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 470-473.
A. Pacault, J. Hoarau, J. Joussot-Dubien, B. Lemanceau et N. Lumbroso-Bader. — *Congrès de Buffalo*, juin 1957.
(13) J. Hoarau. — *Thèse Paris*, 1954.
(14) G. Milazzo. — *Gazz. Chim. Italiana*, 1941, **71**, 73-81.
(15) M. G. Denbigh. — *Trans. Faraday Society*, 1940, **36**, 936.
(16) C. P. Smyth. — *Dielectric Behavior and Structure*. MacGraw-Hill Book Co., New York.
(17) J. W. Smith. — *Electric dipole moments*. Butterworths Scientific Publications, Londres, 1955.
(18) L. Pauling. — *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, 1948.
(19) J. M. Robertson. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1935, A **150**, 348.
(20) G. A. Geffrey. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1947, A **188**, 222-236.
G. A. Geffrey. — *Nature*, 1945, **156**, 82-83.
(21) Brown. — *Acta Cryst.*, 1954, **7**, 97.
(22) R. Calas, N. Duffaut, J. Joussot-Dubien et A. Pacault. — *Cahiers de Physique*, 1956, **75-76**, 60-61.
(23) Yamasaki, Kotera, Yokoi et Ueda. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1414.
Brockway et Jenkins. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2036.
Brockway et Davidson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3287.
Roth. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 474.
(24) Sumsion et MacLachlan. — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 217-219.
(25) Zdanov et Ismailzade. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1949, **68**, 95-98.
(26) Yamasaki, Kotera, Yokoi et Iwasaki. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1355.
(27) Skinner et Sutton. — *Trans. Faraday Society*, 1940, **36**, 1209.
(28) E. Mack Jr. — *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 221.
(29) J. M. Robertson. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1933, A **140**, 94; A **142**, 659.
(30) L. Pauling. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.
L. Pauling et Wheland. — *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 362.
(31) E. A. Braude et F. Sondheimer. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 3754.
(32) Hill. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 399.
(33) Evans. — *Trans. Faraday Society*, 1946, **42**, 741.
(34) A. Pacault, B. Lemanceau et J. Joussot-Dubien. — *C. R.*, 1956, **242**, 1305-1306.
(35) Le Fèvre et Turner. — *J. Chem. Soc.*, 1928, 247.
Robinson et Zaki. — *J. Chem. Soc.*, 1927, 2485.
Le Fèvre et Le Fèvre. — *J. Chem. Soc.*, 1936, 1130.
(36) Dhar. — *Indian J. Physics*, 1932, **7**, 43.
(37) Kitaigorodski. — *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 1946, **21**, 575.
(38) Bastiansen. — *Acta Chemica Scandinavica*, 1949, **3**, 408; 1950, **4**, 926; 1952, **6**, 205.
(39) Gillam et Hey. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 1170.
Pickett, Walter et France. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2296.
(40) Wenzel. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 403-408.

Braude, Sondheimer, Timmons et Forbes. — *J. Chem. Soc.*, 1955, 3754-3782.
(41) Hausser et Kuhn. — *Z. Physikal Chem.*, 1935, **29** B, 363.
Mulliken. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 121.
W. Klyne. — *Progress in Stereochemistry*. Butterworths, Londres, 1954, 139.
(42) Guy. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **46**, 469.
London. — *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 396.
(43) Samoilov et Diatkina. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1948, **22**, 1294.
Merkel et Wiegand. — *Naturforsch.*, 1948, **3** *b*, 93.
L. W. Pickett. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1933, A **142**, 333.
K. Lonsdale. — *Z. Kristallographie*, 1937, **97**, 81-84.
B. Orelkin et K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1934, A **144**, 630.
(44) B. et A. Pullmann. — *Les théories électroniques de la chimie organique*. Masson, Paris, 1952.
(45) G. W. Wheland. — *Resonance in Organic Chemistry*. Whiley, New York, 1955.
(46) P. Pascal. — *C. R.*, 1943, **217**, 658.
(47) Clews et K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1937, **161**, 493-504.
(48) D. M. Dennison. — *Rev. Mod. Phys.*, 1940, **12**, 175.
G. Herzberg. — *Infrared and Raman Spectra*. Van Norstrand, New York, 1945.
S. H. Bauer. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 524.
P. W. Allen et L. E. Sutton. — *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 46.
H. D. Springall et L. O. Brockway. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 996.
H. J. M. Bowen. — *Trans. Faraday Society*, 1954, **50**, 463.
(49) J. Wetzel. — *Z. Kristallographie*, 1942, **104**, 305-346.
(50) H. H. Jaffe. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1430-1433.
(51) C. Stora. — *C. R.*, 1953, **236**, 1661; *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 1059.
C. Stora et von Heller. — *C. R.*, 1949, **229**, 766-768.
(52) Johnson et Nebergall. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1720-1722.
(53) L. O. Brockway et H. O. Jenkins. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 996.
(54) J. Landais. — *C. R.*, 1953, **236**, 94.
E. R. Howells, F. M. Lovell, D. Rogers et A. J. C. Wilson. — *Acta Cryst.*, 1954, **7**, 288-289.
A. I. Kitaigorodskii. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1951, **25**, 127.
V. I. Iveronova et C. M. Rojtburd. — *Zhur. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 810.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

dépôt légal : 1959, 3e trimestre, n° d'ordre 3159, masson et cie, éditeurs, paris
Printed in France. imprimerie barnéoud s. a. (31.0566), laval, n° 3960. — 8-1959.

CONTRIBUTION
A LA CONNAISSANCE DE LA RÉDUCTION DE L'ANHYDRIDE BORIQUE (*)

Par Alfred ERB

INTRODUCTION

De nombreuses recherches de ces dernières années faisant intervenir les oxydes et les binaires métalliques réducteurs ont apporté une contribution à la connaissance d'un grand nombre de réactions. Elles ont mis en évidence des propriétés réellement inattendues de certains binaires métalliques, ceux de calcium et de tungstène notamment. Elles ont révélé de plus une méthode originale et efficace pour la préparation de nombreux composées métalliques binaires ou ternaires, dont certains nouveaux. Ces travaux, outre leur intérêt scientifique, présentent de larges possibilités d'application. Ainsi l'utilisation de l'hydrure de calcium comme réducteur des oxydes a révélé une possibilité de préparation du métal ou de binaires métalliques. En voici des exemples :

Titane ou hydrure de titane TiH_2, par réduction du bioxyde TiO_2 (1).
Binaire $CaAl_2$, par réduction de l'alumine Al_2O_3 (2).
Siliciure de calcium $CaSi_2$ par réduction de SiO_2 (3).

Le binaire $CaAl_2$ s'est révélé un réducteur intéressant pour les oxydes réfractaires ; il permet de préparer des binaires d'aluminium et du métal de ces oxydes ; par exemple : $TiAl_3$ — $NbAl_3$, à partir de TiO_2 ou Nb_2O_5 (4) (5), ou encore des ternaires, $Ca_2Al_4Si_3$ par exemple en partant de SiO_2 (6).

Par ailleurs, le monocarbure de tungstène CW est apparu comme un agent très réactif pour les réactions à hautes températures notamment, réductions d'oxydes et échange ou addition avec divers éléments. En voici des exemples : formation du carbure double FeWC par réduc-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université et soutenue le 28 juin 1958 devant la Commission d'examen.

tion de l'oxyde Fe_2O_3, ou d'un carbure simple TiC par réduction du bioxyde de titane TiO_2 (7) (8).

Il était intéressant de développer cette méthode en utilisant ces réducteurs dans le cas de l'anhydride borique (B_2O_3). Notre étude, qui conjugue les méthodes chimiques et radiocristallographiques, nous a permis d'élucider la filiation de nombreuses réactions qui interviennent et de déterminer les conditions qui les dirigent. Il a été ainsi possible de réaliser certaines préparations avec un rendement souvent quantitatif malgré les complications de l'ensemble.

Ce travail comprend trois parties :

On décrit d'abord la réduction de l'anhydride borique B_2O_3 par l'hydrure de calcium CaH_2 et on détermine les conditions de formation du borure de calcium CaB_6. Une étude des propriétés chimiques de ce dernier complète cette partie.

On étudie ensuite la réduction de l'anhydride borique par le binaire $CaAl_2$; elle conduit à la formation quantitative du borure CaB_6. Les réactions secondaires qui interviennent sont identifiées.

Enfin, on détermine les conditions de réduction de l'anhydride borique par le monocarbure de tungstène CW et la formation de borure de tungstène BW_2.

Généralités. — Nos recherches comprennent une étude des réactions dans l'état solide comportant deux ou plusieurs phases cristallines.

Les phénomènes sont complexes car plusieurs réactions interviennent, les unes simultanées et les autres successives. L'état final dépend surtout de quatre facteurs : température, durée de chauffe, état physique des corps qui réagissent, mode opératoire. Nous nous sommes efforcé de respecter le mode opératoire pour une même série d'expériences, de manière à obtenir des résultats comparables entre eux.

Notre étude est conduite en modifiant à tour de rôle les facteurs qui influencent l'évolution du système en jeu. Dans le cas de l'anhydride borique, l'analyse radiocristallographique est souvent inutilisable par suite de l'absence de cristallisation. Le problème, alors plus compliqué encore, est surtout axé sur l'analyse chimique adaptée à nos besoins propres. Une étude thermogravimétrique des produits nous a été souvent utile ; elle complète avantageusement les analyses chimiques.

Appareillage et mode opératoire. — Le même type d'appareillage a été employé pour toutes nos expériences (fig. 1). Il comprend simplement un tube en porcelaine réfractaire pythagoras (1) relié à un dispositif de mesure de pression et de vide. Le mélange homogène des pro-

(1) Composition : 40 p. 100 SiO_2 et 60 p. 100 Al_2O_3.

duits de réactions, comprimé ou en poudre, est chauffé sous vide dans une nacelle en porcelaine biscuit, alumine ou fer suivant le cas. La nacelle est placée à l'intérieur d'un tube en fer pour protéger le tube réfractaire à réaction qui est lui-même placé dans l'axe d'un four électrique (F). Ce tube, fermé à une extrémité, est terminé à l'autre par un rodage qui porte une gaine de réfractaire pythagoras pour le passage du couple thermoélectrique (C). Deux tubulures latérales relient le dispositif de mesure de pression et la pompe à vide.

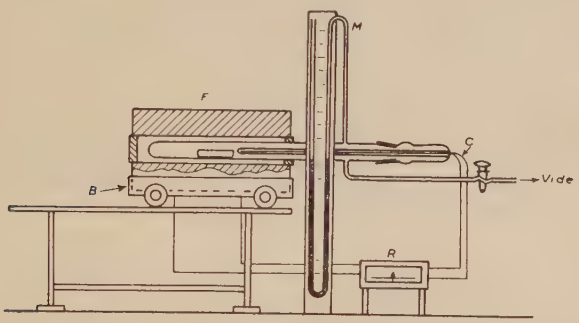


Fig. 1.

Deux types de four ont été utilisés : l'un à enroulement de nichrome jusqu'à 1 100° ; l'autre à résistance de graphite type Chaudron-Garvin (Culman constructeur) pour les températures plus élevées.

La température est repérée avec un couple chromel-alumel dans le premier cas, et avec un couple platine-platine rhodium dans le second cas. Un régulateur de température (R) donne une fixité de + ou — 5°.

La mesure de la pression se fait au moyen d'un manomètre à mercure (M).

Le produit de réaction est refroidi sous vide et analysé ensuite. Le four, monté sur un chariot à glissières (B), peut être déplacé à volonté, ce qui permet un refroidissement rapide.

Produits de départ. — L'anhydride borique est préparé par déshydratation complète de l'acide borique pur pour analyse, à 1 100° pendant 4 heures :

$$2BO_3H_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O.$$

La masse liquide visqueuse obtenue est répandue sur une plaque de nickel froide, elle se vitrifie, on la conserve dans un flacon à fermeture hermétique. L'anhydride borique est broyé au moment de son utilisation.

L'hydrure de calcium est un produit commercial titrant 60-70 p. 100 de CaH_2, la principale impureté est la chaux.

Le composé $CaAl_2$ est préparé par action de l'aluminium sur l'hydrure de calcium. Le mélange équimoléculaire est comprimé sous 10 tonnes/cm^2 et chauffé sous pression d'hydrogène pendant 1 heure à 800°. Le produit obtenu est traité par de l'acide acétique à 30 p. 100, puis lavé à l'alcool et séché à l'étuve à 70°. L'analyse chimique, confirmée par l'analyse radiocristallographique montre un produit pur.

Le monocarbure de tungstène est préparé par chauffage de son minerai usuel « le wolfram » avec du carbone, à 1 400° pendant 1 heure, suivi d'un traitement à l'eau régale fluorhydrique (9).

Analyse chimique. — L'étude quantitative de la réduction de B_2O_3 par CaH_2 ou $CaAl_2$ est basée sur l'analyse chimique du bore et du calcium. Le produit est mis en solution, suivant le cas, par l'acide nitrique à 25 p. 100, ou par attaque alcaline — suivie de reprise par l'eau, dans ce cas — un mélange équimoléculaire $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ convient bien.

Bore. — La solution provenant de l'une ou l'autre des attaques précédentes est neutralisée, puis amenée juste au virage acide à l'hélianthine ; le gaz carbonique est chassé par ébullition de la solution dans un ballon avec réfrigérant à reflux pour éviter les pertes en BO_3H_3 par entraînement. On titre le bore par une solution de soude N/10 en présence de phénolphtaléine après addition de mannitol, jusqu'au virage au rouge. Le titre de la soude est déterminé par de l'acide borique pur pour analyse desséché sous vide sur de l'acide sulfurique. La précision est de $\pm$ 1 p. 100.

Calcium. — Il est dosé sur une autre prise de la solution initiale, par manganimétrie. La solution, acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré, est additionnée par de l'oxalate d'ammonium en excès. L'oxalate de calcium est précipité à 70° par de l'ammoniaque en présence de rouge de méthyle. Après refroidissement, on filtre la solution sur verre fritté n° 4 ; l'oxalate, lavé soigneusement jusqu'à disparition des ions Cl^-, est dissous dans de l'acide perchlorique à chaud, puis titré à 65° par une solution de $KMnO_4$ N/10.

Dans le cas de la réduction de l'anhydrique borique par le monocarbure de tungstène, nous n'avons dosé que le carbone. Ce dosage est effectué au moyen de l'appareil Guillemot-Hermann par combustion dans l'oxygène et absorption de l'anhydride carbonique formé dans un barboteur à solution de potasse.

Un échantillon de poids connu est brûlé au four électrique dans un courant d'oxygène épuré. L'anhydride carbonique, mélangé à l'oxygène, est reçu dans le mesureur rempli d'eau acidulée. Le mélange gazeux

est refoulé dans le barboteur à potasse où est absorbé l'anhydride carbonique. Le gaz résiduaire est ramené dans le mesureur. La différence de volume, correspondant au CO_2 absorbé, se lit sur une réglette graduée en centimètres cubes. La correction de température et de pression est faite.

Analyse radiocristallographique. — On utilise le montage Seeman-Bohlin par transmission, avec chambre de diffraction à focalisation, monochromateur à cristal courbé sur tube Beaudouin à anticathode de cuivre.

En prolongeant le temps de pose on peut déceler la présence de phases cristallisées en très faible proportion.

Analyse thermogravimétrique. — L'oxydation du borure de calcium est suivie avec une thermobalance Chévenard, à enregistrement photographique où à enregistrement graphique, suivant les cas.

CHAPITRE PREMIER

Réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium.

L'hydrure de calcium, grâce à sa grande réactivité chimique, sa stabilité relative et sa manipulation commode, s'est révélé un réducteur des oxydes réfractaires très efficace ; son utilisation donne une possibilité de préparation du métal ou du binaire métallique. L'étude, simple dans le cas ou l'élément qui résulte de la réduction ne se combine pas au calcium (TiO_2 par exp.), devient complexe dans le cas contraire, qui est celui de l'anhydride borique. Dans notre cas le problème se complique encore par suite de la formation de corps amorphes aux rayons X. L'analyse chimique seule ne permet pas toujours d'apporter une solution à l'ensemble considéré.

Allure de la réduction. — La réduction est suivie par la variation de la pression due à l'hydrogène libéré ; son allure diffère de celle donnée par l'hydrure de calcium en l'absence d'anhydride borique. Les expériences sur la dissociation de l'hydrure de calcium ont indiqué que l'hydrogène occlus peut être éliminé par un dégazage préliminaire à 400° (fig. 2, courbe A). A la fin des expériences l'hydrogène est éliminé par un vide prolongé.

Les facteurs étudiés sont : température et durée de chauffe.

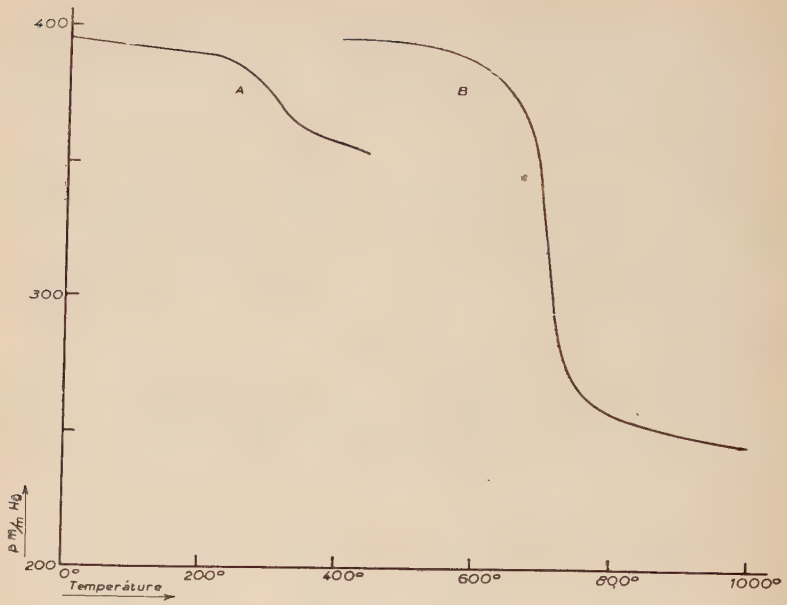

400
300
200
A
B
P M/m Hg
0°
200°
400°
600°
800°
1000°
Température

Fig. 2.

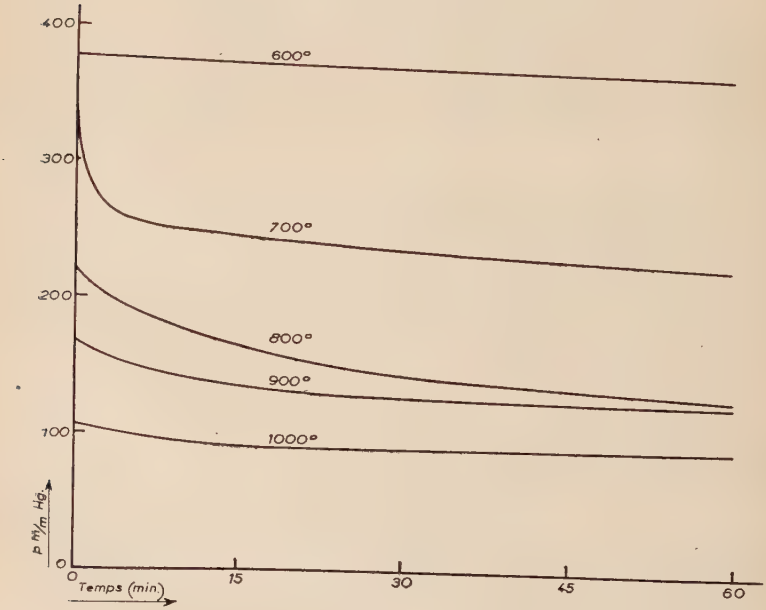

400
300
200
100
0
600°
700°
800°
900°
1000°
P M/m Hg
0
15
30
45
60
Temps (min.)

Fig. 3.

I) Température. — La courbe B de la figure 2 représente la variation de la pression de l'hydrogène en fonction de la température, résultant de la réaction de l'hydrure de calcium sur l'anhydride borique. La réaction apparaît comme continue ; elle est appréciable dès 500°, se poursuit lentement jusqu'à 650°, puis s'accélère très rapidement pour se ralentir de nouveau au-dessus de 750°.

II) Durée de chauffe. — Les expériences ont été faites pour différentes températures, entre 600° et 1 000°, pour chaque essai. Après avoir atteint la température maximum, on suit le dégagement de l'hydrogène en fonction du temps (fig. 3).

La réaction, très lente à 600°, devient rapide à 700°, mais elle est encore incomplète ; le dégagement d'hydrogène au-dessus de 800° correspond à la dissociation de l'hydrure de calcium en excès. Pour chacune de ces températures le dégagement d'hydrogène se limite rapidement, d'autant plus vite que la température est plus élevée ; il varie relativement peu quand l'expérience est prolongée. La quantité maxima d'hydrogène varie et croît avec la température.

Étude quantitative de la réduction. — Le produit de la réaction est épuisé à l'acide acétique dilué (25 p. 100) à 20° et séché dans l'étuve à 70°.

La filtration du produit est impossible par suite de sa grande finesse ; il bouche les filtres trop fins et passe à travers les autres, le seul moyen de récupérer le produit est la décantation par centrifugation à grande vitesse, 5 000 tours/minute.

L'anhydride borique et l'hydrure de calcium restant, ainsi que la chaux formée, sont solubles dans le solvant utilisé. Le résidu ne peut contenir que du bore, du borure et du borate non attaqués par le solvant.

Les résultats indiquent que les produits obtenus dépendent essentiellement des proportions initiales de l'hydrure de calcium et de l'anhydride borique mis en jeu et de la température.

Quelles que soient ces proportions et la température, un fait se manifeste ; la somme des quantités de bore et de calcium dans le résidu est très inférieure au poids total de ce dernier ; elle se situe entre 47 et 59 p. 100. Le complément du poids total du résidu ne peut être que de l'oxygène.

D'autre part, l'analyse radiocristallographique indique que seul le borure CaB_6 est toujours présent. Au-dessus de 900° on remarque en plus des raies du borure de calcium des raies non identifiées, elles correspondent à une autre phase dont la quantité croît avec la température.

L'étude devenant très complexe à partir de 900° par suite des réactions secondaires, nous nous sommes limité d'abord à expliquer les

TABLEAU I

N°	1	2	3	4	5
Température	600°	700°	820°	820°	820°
Poids de CaH_2 mg	400,6	2 000,8	2 001,8	1 200,3	2 000,4
Poids de B_2O_3 mg	70,6	350,5	350,4	210,6	350,7
Bore théorique	21,9	108,9	108,9	65,2	108,9
Après acide acétique = p	traces	306,7	255,8	162,2	251,0
$\frac{p}{B_2O_3}$	—	0,87	0,73	0,77	0,72
Bore trouvé (dans le résidu après traitement acétique)	—	95,1	91,1	58,1	88,7
Bore p. 100 (dans le résidu après traitement acétique)	—	31,0	35,6	35,8	35,3
Calcium trouvé (dans le résidu après traitement acétique)	—	56,9	56,4	57,7	57,0
Calcium p. 100 (dans le résidu après traitement acétique)	—	18,5	22,1	23,2	22,6
Rapport atomique $\frac{B}{Ca}$	—	5,41	6,20	5,70	5,75
Rayons X (phases)	—	CaB_6	CaB_6	CaB_6	CaB_6

L'échantillon n° 5 a été traité par HCl concentré bouillant au lieu d'acide acétique dilué (25 p. 100).

réactions qui interviennent jusqu'à 820°, température à laquelle la réduction est terminée.

Les résultats obtenus pour les expériences effectuées entre 600° et 820° sont rassemblés dans le tableau I (p. 720).

A 600°, l'attaque acétique dissout pratiquement la totalité du produit de réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium ; cela montre que la réduction n'est pas très avancée, la courbe de la variation de la pression le confirme (fig. 2). Le rapport du poids (p) du produit à celui de $B_2O_3\left(\frac{p}{B_2O_3}\right)$ dimimue de 0,87 à 0,75 quand on passe de 700° à 820°. La teneur du résidu d'attaque en bore passe corrélativement de 31 p. 100 à 35,5 p. 100. Ce bore représente respectivement 84 et 90 p. 100 du bore mis en jeu ; le reste est une perte par volatilisation de l'anhydride borique.

La teneur en calcium passe de 18,5 p. 100 à 23 p. 100 pour les températures correspondantes.

Le rapport atomique du bore au calcium dans le même résidu d'attaque varie entre 5,7 et 6,2. Etant donné que nous partons de produit ne contenant que du bore, du calcium et de l'oxygène, la différence entre le poids total et la somme bore + calcium retrouvés ne peut être que de l'oxygène. La teneur en oxygène diminue de 49,5 p. 100 à 41,5 p. 100 quand la température passe de 700° à 820° ; un borate de calcium accompagne donc le borure de calcium dans le produit de réduction, ce borate ne se manifeste pas à l'analyse radiocristallographique.

Nous avons donc été amené à orienter notre étude sur l'identification de ce borate et les conditions de sa formation.

Nos résultats cadrent avec la réaction globale :

$$10CaH_2 + 3B_2O_3 \rightarrow CaB_6 + 9CaO + 10H_2.$$

Il semble logique d'envisager l'intervention du bore comme intermédiaire :

$$9CaH_2 + 3B_2O_3 \rightarrow 9CaO + 6B + 9H_2,$$
$$6B + CaH_2 \rightarrow CaB_6 + H_2.$$

Le bore à mesure de sa formation réagit avec l'hydrure de calcium pour donner le borure CaB_6. Nous avons réalisé la seconde réaction faite avec du bore Prolabo à 55 p. 100, elle se produit dans les mêmes limites de température que la réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium et avec une vitesse comparable (fig. 4).

La mise en jeu d'une proportion insuffisante de réducteur laisse du B_2O_3 en excès qui fixe la chaux pour donner le borate $3CaO, B_2O_3$ soluble dans l'acide acétique, révélé par l'analyse radiocristallographique :

$$3CaO + B_2O_3 \rightarrow 3CaO, B_2O_3.$$

Ce borate n'apparaît pas si la quantité d'hydrure de calcium est suffisante pour réduire la totalité de l'anhydride borique utilisé.

Le borate de calcium amorphe aux rayons X est insoluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique bouillant, comme le borure CaB_6 ; on ne peut donc pas séparer ainsi le borure CaB_6 et ce borate amorphe.

Nous avons donc pensé que la formation du borate amorphe est analogue à celle de l'aluminate ou du silicate à partir d'autres binaires

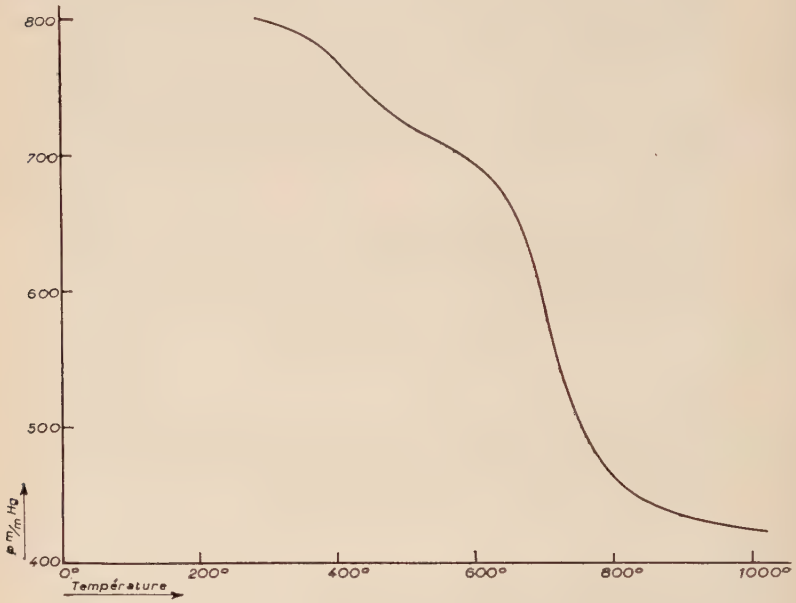


Fig. 4.

calciques, $CaAl_2$ — $CaSi_2$ notamment : oxydation par l'oxygène libre ou combiné (10). L'étude thermogravimétrique est un auxiliaire précieux pour la connaissance de ce genre de réaction.

Identification du borate amorphe. — Oxydation du produit de la réduction. — L'oxydation est faite sur le mélange borure-borate obtenu à 820°, dans un creuset de platine. Elle est suivie au moyen de la thermobalance, dans un courant d'oxygène, avec vitesse de chauffe de 300° par heure. La courbe, figure 5, représente la variation de poids en fonction de la température. Le poids diminue d'abord, de 30° jusqu'à 340° reste fixe puis augmente lentement jusqu'à 600°, rapidement ensuite avec ralen-

tissement de nouveau à 880°. Au-dessus, une nouvelle augmentation de poids s'observe qui se poursuit jusqu'à 1 260°.

L'allure de la courbe d'oxydation présente donc trois particularités : diminution de poids entre 30° et 340° — augmentation de poids entre 480° et 1 260° ; — diminution de poids à partir de 1 260°. L'augmentation de poids passe par un maximum à 1 260°.

Nous avons essayé d'expliquer la perte de poids initiale. Le produit chauffé à 350° accuse une perte de 9 p. 100 ; si on conserve le produit à l'abri de l'air, le poids reste pratiquement constant ; il augmente par

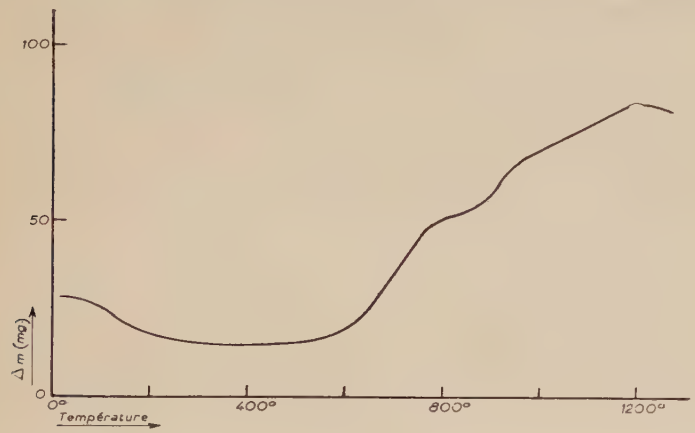


Fig. 5.

exposition à l'air à 20°, cette augmentation passe de 3 p. 100 en 6 heures à 12 p. 100 en 50 heures. Le même produit marque une nouvelle perte de poids si on le chauffe à l'étuve. D'après ces résultats, on peut admettre que cette variation de poids est due à la fixation d'eau, probablement par le borate présent.

Le produit initial, brun marron, révèle aux rayons X la phase CaB_6. Il a l'aspect d'un verre fondu incolore après oxydation, amorphe aux rayons X. Ce produit colle aux parois du creuset et déborde même de ce dernier.

Etant donné que le produit initial est un mélange de borure CaB_6 et d'un borate dans lequel le rapport atomique du bore au calcium total est 6, le rapport du bore au calcium du borate est aussi égal à 6 ; le borate présent est donc $3B_2O_3$, CaO.

Le rapport moléculaire $\frac{O_2}{CaB_6}$ trouvé au point maximum de l'oxydation à 1 260° est 5,34. Le borure de calcium s'oxyde donc suivant la réaction globale :

$$CaB_6 + 5O_2 \rightarrow 3B_2O_3, CaO$$

La perte de poids observée au-dessus de 1300° correspond à une volatilisation du borate formé. Le ralentissement de l'oxydation vers 880° indiquerait peut-être un passage par une phase intermédiaire ; nous l'étudierons en détail avec le borure pur.

Calcul de la composition du produit de la réduction. — Le dosage du bore et du calcium dans le produit de réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium, après lessivage acide, permet de calculer les proportions de borure et de borate, ainsi que la composition de ce dernier. Voici le mode de calcul.

Nous avons vu que ce produit est un mélange de borure CaB_6 et d'un borate, encore indéterminé contenant x molécules B_2O_3 par molécule de CaO dans les proportions moléculaires m et n pour une masse pg de ce mélange :

$mCaB_6 + n(xB_2O_3, CaO) = pg.$
Calcium total, $p_1 g$.
Bore total, $p_2 g$.
Oxygène total, $p_3 = p - (p_1 + p_2)$.

Nous avons :

1) $mCa + nCa = p_1$,
2) $6mB + n \times 2B = p_2$,
3) $nO + 3n \times O = p_3$,

soit trois équations avec trois inconnues m, n et x.

1) Donne : $m + n = \frac{p_1}{Ca}$, d'où $m = \frac{p_1}{Ca} - n$.
3) Donne : $nO(1 + 3x) = p_3$.

$$n = \frac{p_3}{O(1 + 3x)},$$

d'où :

$$m = \frac{p_1}{Ca} - \frac{p_3}{O(1 + 3x)}.$$

En remplaçant m et n dans (2), on en déduit x :

$$x = -\frac{\frac{6p_1}{Ca} - \frac{6p_3}{O} - \frac{p_2}{B}}{\frac{18p_1}{Ca} + \frac{2p_3}{O} - \frac{3p_2}{B}}.$$

Soit, en remplaçant Ca, O et B par les poids atomiques :

$$x = -\frac{0{,}15p_1 - 0{,}374p_3 - 0{,}092p_2}{0{,}45p_1 + 0{,}125p_3 - 0{,}278p_2}.$$

Voici donc le calcul de la composition du produit obtenu à 820° :

$p_1 = 22{,}7$ mg.
$p_2 = 36{,}0$ mg.
$p_3 = 29{,}8$ mg.

$$x = -\frac{0{,}15.22{,}7 - 0{,}374.29{,}8 - 0{,}092.36}{0{,}45.22{,}7 + 0{,}125.29{,}8 - 0{,}278.36}$$

$$= -\frac{3{,}14 - 11{,}15 - 3{,}31}{10{,}00 + 3{,}72 - 10{,}00} = +\frac{11{,}05}{3{,}72} = 2{,}98.$$

x est donc égal à 3. Il s'agit bien du triborate $3B_2O_3$, CaO signalé déjà précédemment.

On en déduit la masse de ce sel, puis son pourcentage dans son mélange avec le borure CaB_6.

$$n = \frac{29{,}8}{160} = 0{,}186 ; \qquad 0{,}186.264{,}8 = 49{,}2 \text{ mg, soit } 55 \text{ p. } 100.$$

$$m = \frac{22{,}7}{40} - 0{,}186 = 0{,}381 ; \qquad 0{,}381.105 = 40 \text{ mg, soit } 45 \text{ p. } 100.$$

Les poids moléculaires de $3B_2O_3$, CaO et de CaB_6 sont respectivement 264,8 et 105.

Réduction au-dessus de 900°. — La phase identifiée dans les échantillons résultant de la réduction de B_2O_3 par CaH_2 aux températures supé-

Produit brut			Après traitement pour l'acide acétique		
d	*i*	Phase	*d*	*i*	Phase
4,91	m	Borate	4,91	m	Borate
			3,20	f	
3,01	tf	Borate	3,01	f	Borate
2,93	f	CaB_6	2,93	m	CaB_6
2,78	F	CaO			
2,67	m	Borate	2,67	F	Borate
2,41	TF	CaO			
			2,40	m	CaB_6
2,18	f	Borate	2,18	f	Borate
2,08	f	CaB_6	2,08	f	CaB_6
1,94	f	Borate	1,94	f	Borate
1,86	f	CaB_6	1,86	m	CaB_6
			1,74	f	
1,70	TF	CaO	1,70	tf	CaB_6
1,66	f	Borate	1,66	m	Borate
1,60	f	Borate	1,60	m	Borate
1,45	F	CaO			
			1,40	tf	
1,38	F	CaO	1,38	m	CaB_6
			1,34	tf	
1,31	f	CaB_6	1,31	f	CaB_6

rieures à 905°, est certainement un borate cristallisé ; il se forme par réaction entre le borate amorphe, $3B_2O_3$, CaO et la chaux libre.

L'analyse radiocristallographique du produit brut obtenu à 1140° et après traitement à l'acide acétique est résumée dans le tableau ci-dessus et la figure 1 de la planche h. t.

Le produit traité à l'acide acétique ne fait passer en solution que la chaux libre ; l'insoluble contient pratiquement tout le bore mis en œuvre, avec du calcium et de l'oxygène dans les proportions suivantes :

Bore : 25,5 p. 100
Calcium : 33,2 p. 100 Rapport atomique $\frac{B}{Ca} = 2,84$.
Oxygène : 41,3 p. 100

L'analyse chimique montre une augmentation importante de la quantité de calcium dans l'insoluble ce qui prouverait la formation d'un borate plus riche en chaux que le triborate amorphe $3B_2O_3$, CaO.

Si on calcule sa formule et sa composition d'après l'équation établie plus haut, on obtient à 1140° :

$p_1 = 26,17.$
$p_2 = 20,09.$
$p_3 = 32,50.$

$$x = -\frac{0,15.26,17 - 0,374.32,50 - 0,092.20,09}{0,45.26,17 + 0,125.32,50 - 0,278.20,09}$$
$$= -\frac{3,92 - 12,1 - 1,85}{11,8 + 4,06 - 5,60} = +\frac{10,03}{10,26} = 0,990.$$

x est égal à 1 ; il s'agit donc du monoborate B_2O_3,CaO. Sa masse et sa proportion dans le résidu d'attaque par l'acide acétique s'obtiennent comme précédemment :

$$n = \frac{p_3}{2O_2} = \frac{32.5}{64} = 0,5 ; \qquad 0,5.125,6 = 62,5 \text{ mg},$$

soit 79,5 p. 100 de B_2O_3,CaO. Le borure CaB_6 compte donc pour 20,5 p. 100.

En conclusion, la réduction de B_2O_3 par CaH_2 conduit à la formation d'un borure CaB_6 par action du bore formé en premier lieu sur l'hydrure de calcium en excès. Ce borure est toujours mélangé à un borate identifié comme étant $3B_2O_3$,CaO ; ce dernier résulte de réactions secondaires.

Combinaison directe de CaO avec B_2O_3 et oxydation de CaB_6. Ce borate n'est pas réduit par CaH_2.

CHAPITRE II

Réduction de l'anhydride borique par $CaAl_2$.

La réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium donne un mélange de borure CaB_6 et de triborate $3B_2O_3,CaO$ insolubles tous deux dans l'acide acétique. Nous avons utilisé le binaire $CaAl_2$, qui s'est révélé antérieurement, dans des études de notre laboratoire, comme un réducteur très puissant et avantageux (2) (4) (5) (6). En particulier, son oxydation ne donne pas de chaux libre, très gênante dans le cas de la réduction de l'anhydride borique.

Le binaire $CaAl_2$ est facilement oxydable ; il fixe l'oxygène libre ou combiné comme oxyde, de la même manière, avec libération partielle d'aluminium et formation d'un aluminate $5CaO, 3Al_2O_3$:

$$5CaAl_2 + 7O_2 \rightarrow 5CaO, 3Al_2O_3 + 4Al.$$

L'aluminium peut s'unir à l'élément de l'oxyde mis en jeu pour former un composé intermétallique. Cette propriété donne à $CaAl_2$ une activité particulière pour la préparation de tels composés.

Il est possible de réaliser un échange total du calcium par cet élément. C'est le cas par exemple avec TiO_2 (4) :

$$3CaAl_2 + 2Ti \rightarrow 2TiAl_3 + 3Ca.$$

Dans d'autres cas, SiO_2 par exemple, aucun échange ne se fait et l'on obtient un composé ternaire (6) :

$$2CaAl_2 + 3Si \rightarrow Ca_2Al_4Si_3.$$

Il était intéressant d'étudier la réaction entre $CaAl_2$ et l'anhydride borique, puisque dans ce cas l'élément de l'oxyde peut se lier au calcium, comme borure CaB_6.

Partie expérimentale. — L'appareillage utilisé pour les expériences est le même que celui décrit dans le premier chapitre.

La marche d'une expérience type est la suivante :

Le mélange homogène de B_2O_3 et $CaAl_2$ comprimé sous 10 tonnes/cm^2 est chauffé sous vide dans un tube en fer, fermé à un bout, et muni d'un bouchon en fer avec fermeture à baïonnette à l'autre bout. L'éclatement des pastilles, dû à la violence de la réaction, nous a amené à adopter ce mode opératoire.

Le produit de réaction est broyé après refroidissement sous vide, puis traité par divers réactifs nécessaires à l'analyse quantitative.

L'étude de la réaction, suivie par analyse chimique quantitative et par analyse radiocristallographique, nous a permis d'expliquer le mécanisme de la réaction et de déterminer les conditions optima de la préparation de CaB_6 pur.

Cette réduction s'est avérée complexe ; de multiples réactions interviennent. La composition et la nature des produits de réduction dépendent essentiellement de trois facteurs :

1° Proportions initiales de $CaAl_2$ et de B_2O_3 mis en jeu.
2° Température.
3° Mode opératoire.

Analyse radiocristallographique. — Voici les résultats (voir tableaux ci-dessous et planche h. t., fig. 2-3 et 4.

1° Le borure de calcium CaB_6 se forme quel que soit le rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3}$ si la température dépasse 600°, au-dessous la réduction n'est pas appréciable.

2° L'aluminate $5CaO,3Al_2O_3$ et l'aluminium existent dans le produit obtenu si la température ne dépasse pas 700°.

3° L'aluminate 5/3 et l'aluminium subsistent au-dessus de 700° si le rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3}$ est égal à 2. L'aluminate 5/3 et l'aluminium disparaissent si le rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3}$ est inférieur à 2. Ainsi pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1$ on iden-

$$\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/1.$$

Temp.	Phases	
	directe	insoluble HCl 50 p. 100
700°	$5CaO, 3Al_2O_3$ . . (forte) Al. . . . . (forte) CaB_6. . . . . (moyenne)	CaB_6 (forte)
800°	$3CaO, 5Al_2O_3$ . . (forte) CaO, Al_2O_3 . . . (forte) CaB_6. . . . . (moyenne)	CaB_6 (forte)
900°	$3CaO, 5Al_2O_3$ . . (forte) CaO, Al_2O_3 . . . (forte) CaB_6. . . . . (forte)	CaB_6 (forte)

$$\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2/1.$$

Temp.	Phases	
	directe	insoluble HCl 50 p. 100
700°	$5CaO, 3Al_2O_3$ . . . (forte) CaO, Al_2O_3 . . . . (faible) Al . . . . . (forte) CaB_6 . . . . . (forte)	CaB_6 (forte)
800°	$5CaO, 3Al_2O_3$ . . . (forte) CaO, Al_2O_3 . . . . (forte) Al . . . . . (forte) CaB_6 . . . . . (forte)	CaB_6 (forte)
900°	$5CaO, 3Al_2O_3$ . . . (forte) CaO, Al_2O_3 . . . . (forte) Al. . . . . (forte) CaB_6 . . . . . (forte)	CaB_6 (forte)

$$\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/2.$$

Temp.	Phases		
	directe	insoluble HCl 50 p. 100	soluble HNO_3 25 p. 100
700°	$5CaO, 3Al_2O_3$. . (forte) $CaAl_2$ . . . . (forte) CaB_6 . . . . (moyenne)	CaB_6 (forte)	
800°	Phase inconnue. $(CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3)$. (moyenne) Al_2O_3 . . . . (moyenne) CaB_6 . . . . (moyenne)	CaB_6 (forte) Al_2O_3 (forte)	Al_2O_3 (forte)
900°	Phase inconnue. $(CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3)$. (moyenne) Al_2O_3 . . . . (moyenne) CaB_6 . . . . (moyenne)	CaB_6 (forte) Al_2O_2 (forte)	Al_2O_3 (forte)

tifie la présence de deux phases aluminate plus riche en Al_2O_3 que l'aluminate 5/3.

4° Si la proportion de $CaAl_2$ diminue encore on ne trouve plus aucun aluminate, mais une ou plusieurs phases nouvelles de formule non identifiée; ces phases sont certainement quaternaires Ca — Al — B — O. En effet, le mélange dont le rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/2$ conserve du B_2O_3 non réduit qui réagit sur l'aluminate. L'analyse chimique, dans ce dernier cas, le confirme; l'attaque du produit par l'acide chlorhydrique fait passer en solution une proportion importante de bore.

L'insoluble laissé par l'attaque chlorhydrique indique une phase unique, CaB_6 si $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} \geqslant 1$, entre 600° et 900°, CaB_6 et Al_2O_3 si $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} < 1$, au-dessus de 700°.

L'attaque à l'acide nitrique 25 p. 100, dans ce dernier cas seulement, ne laisse comme insoluble que Al_2O_3 pur, par suite de sa cuisson.

D'après ces résultats, la réduction de B_2O_3 par $CaAl_2$ commence au-dessus de 600° et se fait suivant le mécanisme attendu, c'est-à-dire : formation d'aluminate $5CaO,3Al_2O_3$ avec libération d'aluminium et de bore; six réactions peuvent intervenir :

1) $15CaAl_2 + 14B_2O_3 \rightarrow 3(5CaO, 3Al_2O_3) + 12Al + 28B.$

Le bore réagit avec $CaAl_2$ pour donner le borure de calcium avec mise en liberté d'aluminium :

2) $CaAl_2 + 6B \rightarrow CaB_6 + 2Al.$

Dès 800°, l'aluminium formé dans les deux réactions précédentes réagit à son tour sur B_2O_3 en excès pour donner Al_2O_3 :

3) $2Al + B_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2B.$

L'alumine formé réagit ensuite avec le réducteur $CaAl_2$, avec l'aluminate $(5CaO, 3Al_2O_3)$ et B_2O_3. L'état final dépend du rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3}$:

4) $15CaAl_2 + 14Al_2O_3 \rightarrow 3(5CaO, 3Al_2O_3) + 40Al.$
5) $16Al_2O_3 + 3(5CaO, 3Al_2O_3 \rightarrow 5(3CaO, 5Al_2O_3).$
6) $2Al_2O_3 + 5CaO, 3Al_2O_3 \rightarrow 5(CaO, Al_2O_3).$

L'état final de la réduction globale est donc notablement modifié qualitativement suivant les conditions opératoires : température et rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3}$.

Trois cas se détachent :

1° La quantité de $CaAl_2$ dans le mélange initial est suffisante pour que les réactions 1, 2, 3 et 4 soient totales — le produit final de la réduc-

tion contient alors trois corps : aluminate $5CaO,3Al_2O_3$ Al et CaB_6 ; c'est le cas pour le rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2$.

2° La proportion de $CaAl_2$ est seulement suffisante pour les réactions 1, 2 et 3 ; l'alumine libre réagit alors sur l'aluminate suivant les réactions 5 et 6 et le produit final contient les aluminates :

$3CaO, 5Al_2O_3 - CaO, Al_2O_3$ et CaB_6, c'est le cas si $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1$.

3° La proportion de $CaAl_2$ n'est pas suffisante pour que les réactions 1 et 3 soient totales ; il reste alors du B_2O_3 non réduit qui réagit sur les aluminates. En effet, pour le rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_2} = 1/2$ on ne trouve plus aucun aluminate dans le produit final, mais des phases nouvelles qui cèdent du bore comme acide borique en grande proportion par épuisement à l'acide chlorhydrique.

Cette intervention de B_2O_3 libre a pour conséquence de laisser de l'alumine libre qui reste avec le borure de calcium après l'attaque chlorhydrique.

Il est intéressant de calculer suivant les réactions indiquées ci-dessus, les rapports limites $\frac{CaAl_2}{B_2O_3}$ qui distinguent ces trois cas et de comparer ces rapports avec les résultats expérimentaux.

On a d'après la réaction 1 :

$$15CaAl_2 + 14B_2O_3 \rightarrow 3(5CaO, 3Al_2O_3) + 12Al + 28B.$$

En multipliant la réaction 3 par 6 :

$$12Al + 6B_2O_3 \rightarrow 6Al_2O_3 + 12B$$

puis en ajoutant les réactions 2 et 3 multipliant par 10 :

$$10CaAl_2 + 10B_2O_3 + 40B \rightarrow 10CaB_6 + 10Al_2O_3.$$

L'ensemble est traduit comme suit :

$$25CaAl_2 + 30B_2O_3 \rightarrow 3(5CaO, 3Al_2O_3) + 10CaB_6 + 16Al_2O_3$$

Pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = \frac{25}{30}$, la réduction de B_2O_3 est complète et il y a suffisamment d'aluminate pour que les réactions 5 et 6 se fassent.

En effet, on ne trouve pas d'alumine libre si $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1$, mais seulement les aluminates $3CaO,5Al_2O_3$ et CaO,Al_2O_3. Si $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} < \frac{25}{30}$ la réduction

n'est pas complète ; l'excès de B_2O_3 réagit avec les aluminates en formant les phases jusqu'alors inconnues et en laissant de l'alumine libre, c'est le cas si $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/2$. Pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} > \frac{42}{30}$ il y a suffisamment de $CaAl_2$ pour qu'intervienne la réaction 4. Le produit final contient l'aluminate 5/3, l'aluminium et CaB_6 ; nous l'avons vérifié pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2$.

En conclusion nos résultats expérimentaux concordent très bien avec les résultats théoriques, qui vérifient ainsi la validité du mécanisme des réactions proposées. Elles indiquent que pour avoir le borure de calcium pur après l'attaque chlorhydrique du produit de réduction, il est nécessaire d'utiliser un mélange de rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} \geqslant \frac{25}{30}$, si toutefois la température de réduction est suffisante : 800° au moins.

Étude quantitative. — L'analyse chimique nous a permis de préciser quantitativement la réduction en fonction de ses facteurs essentiels : température et composition du mélange.

Le dosage du bore et celui du calcium, simples dans le cas où $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/1$ et 2/1, deviennent complexes pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/2$. La précision du dosage du bore total, dans ce dernier cas, est surtout diminuée par la présence d'alumine. Cependant le dosage du bore dans la solution nitrique exempte d'aluminium est exact. Pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2/1$ et 1/1, les résultats de l'analyse quantitative sont différents de ceux obtenus si ce

$$\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/1.$$

Insoluble HCl 50 p. 100

Temp.	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{B}{Ca}$
600°	0,6			
700°	13,5	46,4	28,3	6,0
800°	21,3	59,8	37,5	5,9
900°	20,7	58,5	38,0	5,7

rapport = 1/2, cela est normal ; l'étude radiocristallographique montre en effet que le produit est différent.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux pages 732 et 733.

$$\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2/1.$$

Insoluble HCl 50 p. 100				
Temp.	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{B}{Ca}$
600°	0,5			
700°	14,5	57,2	36,9	5,7
800°	14,9	58,0	36,8	5,8
900°	14,9	58,3	35,6	6,0

$$\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 1/2.$$

	Insoluble HCl 50 p. 100				Insoluble HNO_3 25 p. 100			
Temp.	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{B}{Ca}$	p. 100	p. 100 B	p. 100 Ca	$\frac{B}{Ca}$
600°	0,4							
700°	3,5	41,0	19,2	7,9				
800°	27,2	39,2	10,7	13,4	44,6	73,9	25,2	10,8
900°	36,7	32,2	13,3	7,8	38,7	67,7	36,4	6,9

1° L'insoluble laissé par l'acide chlorhydrique pour le rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2$ et 1, dès 700°, contient du bore et du calcium dans le rap-

port atomique $\frac{B}{Ca}$ voisin de 6. Le résidu est totalement soluble dans l'acide nitrique. On vérifie donc bien les résultats de l'analyse radiocristallographique qui montre que l'insoluble chlorhydrique est du borure de calcium.

La proportion de CaB_6 formé, très faible à 600°, s'élève avec la température jusqu'à un maximum, très rapidement dès 700°, maximum atteint pour le rapport 2, et seulement vers 800° pour le rapport 1. Le

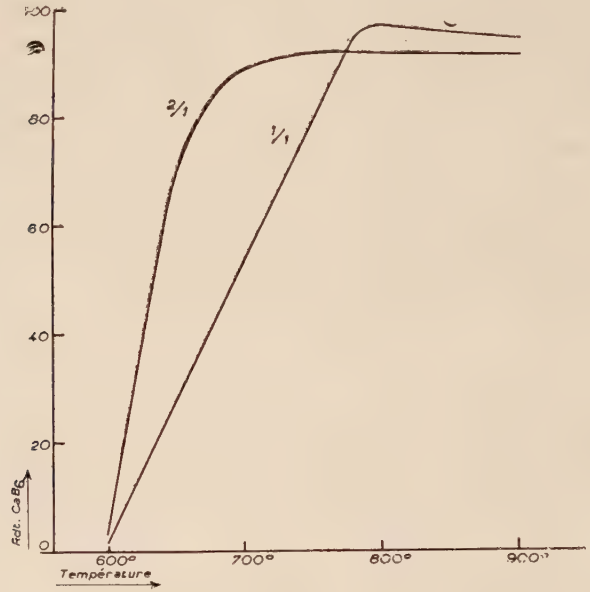


Fig. 6.

maximum, dans les deux cas, est aux environs de 90 p. 100, compte tenu des pertes subies pendant les opérations mécaniques (broyage, mélange, compression). Un excès de $CaAl_2$ a donc pour conséquence d'accélérer la formation de CaB_6 (fig. 6).

2° Pour le rapport 1/2 la proportion d'insoluble dans l'acide chlorhydrique, faible à 700°, augmente au-dessus pour atteindre des valeurs variant entre 27 à 45 p. 100 entre 800° et 900°. Le rapport $\frac{B}{Ca}$ dans ce résidu est toujours supérieur à 6. La solution obtenue par attaque nitrique ne contient que du bore et du calcium dans un rapport qui varie entre 7 et 10,8; cela indique que le produit de réduction contient dans ce dernier cas du bore libre, outre CaB_6. Le rendement

en bore libre dans la solution nitrique, c'est-à-dire du bore réduit, est seulement de 52 p. 100 ; le reste du bore passe en solution chlorhydrique à l'état oxydé combiné avec Al_2O_3 et CaO.

En résumé, l'analyse quantitative est, dans les trois cas détectés, en très bon accord avec les résultats de l'analyse radiocristallographique et confirme le mécanisme de la réduction discuté précédemment.

1° La réduction de B_2O_3 par $CaAl_2$ est quantitative dès 800° pour un rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} \geqslant 1$, avec formation de borure de calcium obtenu pur comme résidu d'attaque chlorhydrique.

2° Un excès de $CaAl_2$ permet de diminuer la température de la réduction, 700° pour $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} = 2$.

3° Pour un rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} < 1$ la réduction est incomplète, l'intervention de B_2O_3 libre fait apparaître de l'alumine qui reste en mélange avec le borure de calcium.

Oxydation du borure de calcium. — L'oxydation est faite sur le corps pur CaB_6 obtenu par réduction de l'anhydride borique par $CaAl_2$ dans les conditions optima déterminées dans le chapitre précédent. Elle est suivie au moyen de la thermobalance, dans un courant d'oxygène.

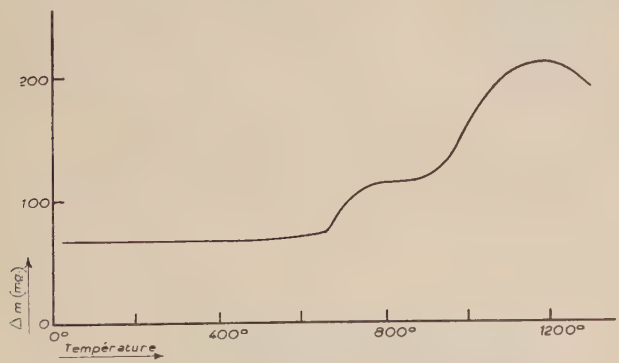


Fig. 7.

La courbe (fig. 7) présente la variation de poids en fonction de la température.

L'augmentation de poids n'est observée pratiquement qu'à partir de 500° ; faible tout d'abord, elle devient rapide au-dessus de 650° pour devenir de nouveau pratiquement négligeable entre 750° et 900° ; l'augmentation de poids devient rapide au-dessus de 920°, se poursuit

régulièrement jusqu'à 1 100°, et marque un maximum à 1 200°. Une perte de poids se manifeste ensuite, jusqu'à 1 300°, limite de nos expériences. Si on maintient cette température, la perte de poids continue, pour se ralentir après 3 heures environ (fig. 8). Le produit, à 1 200° ainsi qu'à 1 300°, est un verre fondu amorphe aux rayons X.

La courbe d'oxydation de CaB_6 par l'oxygène libre présente donc trois particularités :

— un palier entre 800° et 900°, qui pourrait correspondre à la formation d'une phase intermédiaire;

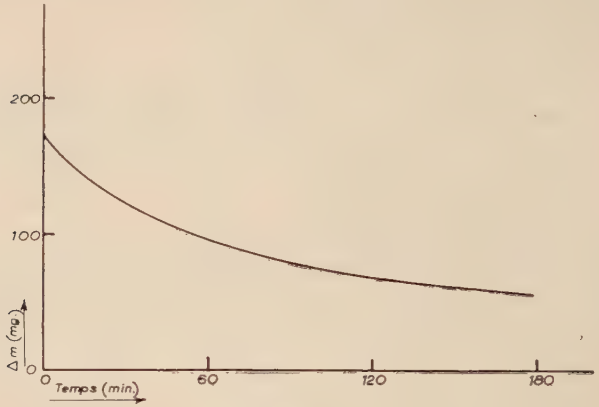


Fig. 8.

— un maximum d'oxydation vers 1 200°;

— une perte de poids au-dessus de 1 200°, qui peut provenir d'une volatilisation du borate résultant de l'oxydation finale, ou d'une dissociation pour donner un borate plus riche en CaO avec volatilisation de B_2O_3 libéré.

Le rapport moléculaire $\frac{O_2}{CaB_6}$ à 1 200° est 4,7 au lieu de 5 pour la réaction :

$$CaB_6 + 5O_2 \rightarrow 3B_2O_3, CaO.$$

La formation de ce borate a été observée dans le cas de l'oxydation du mélange CaB_6 + borate (chap. premier, p. 723).

Nous avons essayé d'expliquer le palier de poids entre 800° et 900°. De nombreuses oxydations, effectuées jusqu'à cette température en utilisant des échantillons du même lot et avec un mode opératoire identique, ont montré que l'allure de la courbe n'est pas toujours la même. Dans la plupart des cas l'oxydation de CaB_6 se déclenche brutalement à 740° (fig. 9); elle est très exothermique et on observe une vive lueur

Planche I

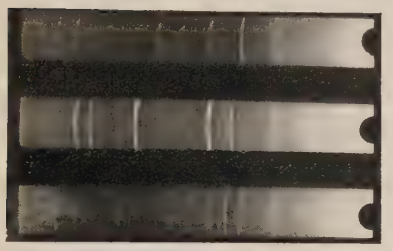


Fig. 1.
1 Produit à 820° insoluble dans l'acide acétique à 25 p. 100.
2 Produit brut à 1 140°.
2 Produit brut à 1 140° insoluble dans l'acide acétique à 25 p. 100.

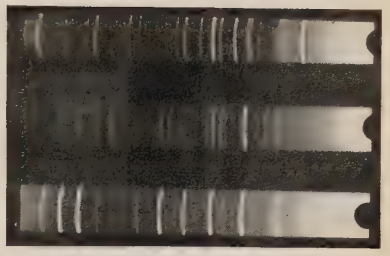


Fig. 2.
1 Produit brut à 700°.
2 Produit brut à 900°.
3 Produit à 900° insoluble dans HCl 50 p. 100.

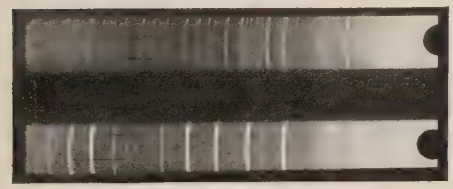


Fig. 3.
1 Produit brut 900°.
2 Produit brut à 900° insoluble dans HCl 50 p. 100.

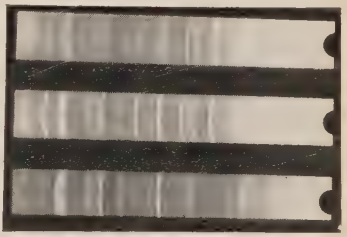


Fig. 4.
1 Produit brut à 900°.
2 Produit 900° insoluble HCl 50 p. 100.
3 Produit 900° insoluble HNO_3 25 p. 100.

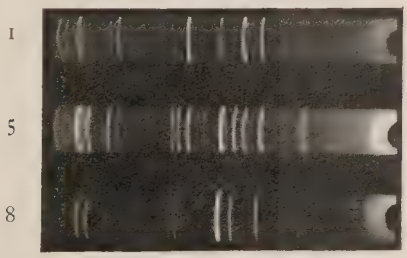


Fig. 5.

dans le tube. D'autre part, l'augmentation de poids correspondant au palier varie d'une expérience à l'autre. Cependant, l'acide chlorhydrique dilué solubilise une grande partie du produit, ce qui indiquerait la formation d'un borate soluble. On trouve, en effet, du calcium, du bore et de l'oxygène en solution ; mais le rapport atomique $\frac{B}{Ca}$ ainsi que le rapport moléculaire $\frac{O_2}{CaB_6}$ correspondant varient d'une expérience à

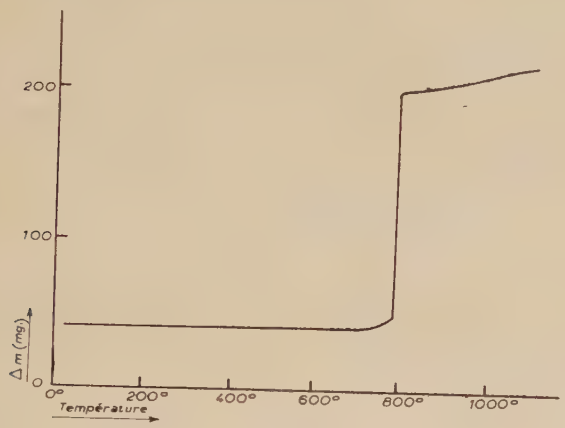


Fig. 9.

l'autre. Il est donc difficile de préciser la formule du borate formé dans la première étape de l'oxydation.

Nous croyons cependant que l'oxydation du borure de calcium par l'oxygène libre se fait en deux étapes :

Formation d'un borate soluble et mise en liberté de bore suivant la réaction (1), oxydation du bore en B_2O_3 (2) suivie de la fixation de ce dernier par le borate précédent pour donner le triborate $3B_2O_3,CaO$, insoluble dans l'acide chlorhydrique :

$$1)\ x\,CaB_6 + \left(\frac{3+x}{2}\right)O_2 \rightarrow B_2O_3,\ x\,CaO + (6x-2)B.$$

$$2)\ (6x-2)B + \left(\frac{9x-3}{2}\right)O_2 \rightarrow (3x-1)B_2O_3.$$

$$3)\ B_2O_3,\ x\,CaO + (3x-1)B_2O_3 \rightarrow 3x\,B_2O_3,\ x\,CaO.$$

CHAPITRE III

Réduction de l'anhydride borique par le monocarbure de tungstène.

Jusqu'à présent le monocarbure de tungstène WC n'était connu que comme le constituant fondamental des abrasifs modernes, on ne l'avait jamais étudié que pour cette utilisation.

Ce carbure s'est révélé dans des études récentes de notre laboratoire comme un agent très réactif pour les réactions entre solides à hautes températures :

— réduction d'oxyde réfractaire notamment, échange ou addition avec divers éléments métalliques.

Le caractère réducteur du monocarbure WC est ainsi mis en évidence pour les oxydes MnO_2 — Fe_2O_3 et TiO_2 suivant la réaction type :

$$2WC + Me \rightarrow Me + W_2C + CO.$$

A température élevée, plusieurs réactions interviennent, principalement celle du métal Me réduit, sur les deux carbures de tungstène.

Par exemple :

— dans le cas du fer, formation d'un carbure double FeWC par une réaction d'addition (7) ;

— dans le cas du titane, formation du carbure de titane (TiC) par échange total de tungstène (8).

Il était tout indiqué d'étudier la réduction de l'anhydride borique par WC ; le bore pouvant se combiner aussi bien avec le carbone (B_4C) qu'avec le tungstène (W_2B — WB — W_2B_5).

Allure de la réduction. — La courbe de la figure 10 représente la variation de la pression résultant de l'action du monocarbure de tungstène sur l'anhydride borique, en fonction de la température. L'allure de la courbe est la même quelles que soient les proportions de carbure et de B_2O_3 ; elle indique que la réduction commence d'une manière appréciable vers 800°, reste lente jusque vers 1 200°, s'accélère ensuite et se poursuit rapidement au-delà de 1 400°, limite de nos expériences.

La variation de la pression en fonction de la température est régulière et ne révèle aucun stade intermédiaire.

L'étude radiocristallographique nous a permis d'identifier les réactions principales qui interviennent. Leur connaissance explique le mécanisme par lequel on aboutit à l'état final, lié, ici encore, aux

conditions opératoires ; proportions initiales des constituants et température.

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous et la figure 5, planche h. t. permettent les conclusions suivantes :

N°	Temp.	$\frac{WC}{B_2O_3}$	p. 100 carbone	WC	W_2B	X
				Phases		
1	1 430°	6/1	5,25	TF	m	
2	1 340°	6/1	5,11	TF	m	
3	1 440°	3/1	4,22	TF	F	
4	1 250°	1/1	4,32	TF	F	
5	1 400°	1/1	1,65	F	TF	
6	1 400°	1/1	1,94	F	TF	
7	1 400°	1/2	2,30	F	F	
8	1 400°	1/1	0,28		TF	F

La phase X est un borure WB ou W_2B_5.
L'échantillon n° 8 est traité sous vide continu.

1° Le produit de la réduction est un mélange de borure W_2B et de monocarbure WC. En augmentant la quantité de B_2O_3 initiale, ainsi qu'en élevant la température, la quantité de WC diminue. Cela est confirmé par le dosage du carbone qui diminue de 5,25 p. 100 à 1,65 p. 100 quand le rapport molécule $\frac{WC}{B_2O_3}$ passe de 6 à 1 ; de même, la quantité de carbone passe de 4,32 p. 100 à 1,65 p. 100 quand la température s'élève de 1 250° à 1 400° pour le rapport $\frac{WC}{B_2O_3} = 1$.

En variant le mode opératoire, c'est-à-dire en opérant à 1 400° sous vide continu au lieu d'opérer sous pression de CO, la phase WC dispa-

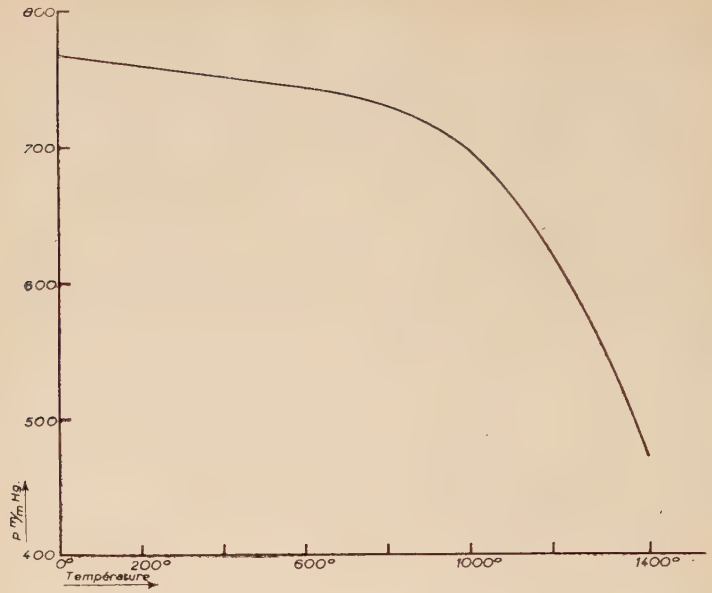

800
700
600
500
400
p m/m Hg.
0°
200°
600°
1000°
1400°
Température

Fig. 10.

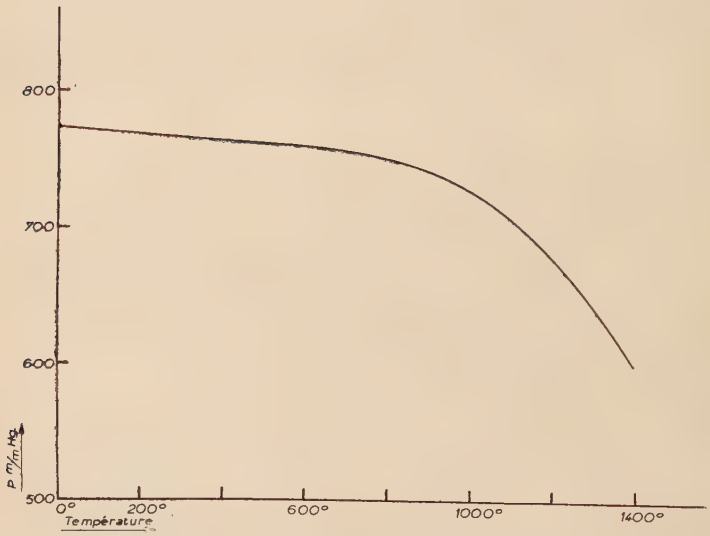

800
700
600
500
p m/m Hg.
0°
200°
600°
1000°
1400°
Température

Fig. 11.

raît complètement et le dosage de carbone n'indique que des traces inférieures à 0,28 p. 100.

Si la réduction de B_2O_3 se faisait suivant la réaction d'un type identifié pour d'autres oxydes (7) (8) :

$$B_2O_3 + 6WC \rightarrow 2B + 3W_2C + 3CO$$

le produit de la réaction devrait contenir W_2C ; or, cet hémicarbure est absent dans l'intervalle de température étudié. Il faut donc supposer qu'il intervient dans la réduction, c'est ce que nous avons vérifié. La courbe de la figure 11 montre que la réduction de B_2O_3 peut se faire par W_2C ; elle commence au-dessus de 800° et se poursuit au-delà avec une vitesse comparable à la réduction par WC. A 1 400°, l'analyse radiocristallographique identifie le tungstène libre en phase forte, ce qui confirme que W_2C réduit B_2O_3 avec mise en liberté de tungstène suivant la réaction :

$$3W_2C + B_2O_3 \rightarrow 6W + 2B + 3CO.$$

Cette réaction n'est pas totale à 1 400° et il reste encore 1,3 p. 100 de carbone.

Si, effectivement, la réduction de B_2O_3 par WC se fait suivant les deux réactions indiquées ci-dessus, il existe en pratique une valeur optima $\frac{WC}{B_2O_3}$ pour laquelle tout le monocarbure est utilisé ; cette valeur optima est égale à 1 et inférieure à la valeur correspondant à la réaction

$$B_2O_3 + 3WC \rightarrow 2B + 3W + 3CO$$

cet excès de B_2O_3 est nécessaire pour compenser la perte de B_2O_3 volatilisé.

En résumé l'étude radiocristallographique et l'analyse chimique nous ont permis d'identifier les principales réactions qui interviennent au cours de la réduction de B_2O_3 par le monocarbure de tungstène WC.

Réduction proprement dite par WC et partiellement par l'hémicarbure qui en résulte. La réduction est totale à 1 400° après 1,30 h de chauffe en utilisant un mélange initial moléculaire $\frac{WC}{B_2O_3} = 1$ et en opérant sous vide continu. Le produit final, ainsi obtenu, est un borure de tungstène W_2B ou un mélange de borures W_2B, WB, W_2B_5 ; les proportions de ces corps dépendent du rapport atomique $\frac{W}{B}$ et de la température.

La réduction de B_2O_3 par WC est remarquable, il y a échange de l'oxygène par le tungstène et non par le carbone comme c'est le cas

pour TiO_2. Cela indique que le carbure de bore n'est pas stable en présence de tungstène.

Cette étude permet donc d'envisager une méthode pratique de préparation d'un borure de tungstène. Ce corps n'est obtenu jusqu'à présent à l'état pur que par synthèse directe et à haute température (1 800°-2 000°).

Oxydation du borure de tungstène. — L'oxydation dans un courant d'oxygène du produit obtenu à 1 400° (fig. 12) est négligeable jusqu'à

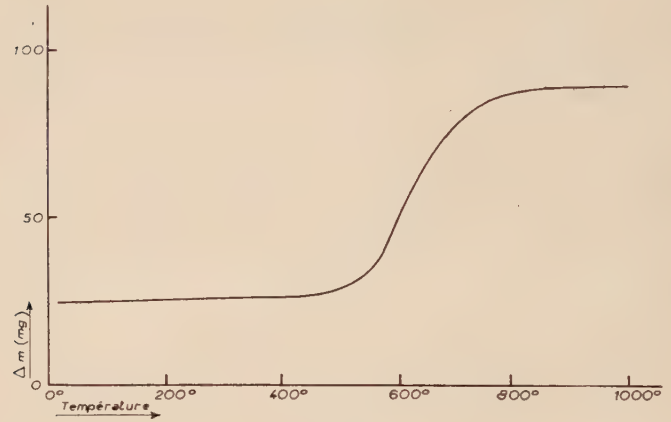


Fig. 12.

400° ; elle devient rapide à partir de 550°, est totale au-dessus de 850°. La courbe n'indique aucun intermédiaire, le produit d'oxydation est un mélange de WO_3 et B_2O_3.

Résumé et conclusion.

Cette étude décrit la réduction de l'anhydride borique par deux binaires de calcium CaH_2 et $CaAl_2$, ainsi que par le monocarbure de tungstène WC. Dans les trois cas, nous nous sommes borné à identifier les principales réactions qui interviennent et à déterminer les conditions optima d'une réaction quantitative.

L'étude de ces réactions a été suivie par analyse radiocristallographique, chimique et thermogravimétrique.

Voici nos conclusions :

I. La réduction de l'anhydride borique par l'hydrure de calcium conduit à la formation d'un borure CaB_6 par deux réactions identifiées :

$$1)\ 3CaH_2 + B_2O_3 \rightarrow 3CaO + 2B + 3H_2.$$
$$2)\ 6B + CaH_2 \rightarrow CaB_6 + H_2.$$

Ces réactions, très lentes à 600°, sont totales à 800°. Le produit final contient, outre ce borure, le triborate calcique $3B_2O_3,CaO$, qui résulte de réactions secondaires :

— union directe des oxydes et oxydation de CaB_6. Ce borate n'est plus réduit par CaH_2, ni soluble dans des réactifs qui permettent sa séparation avec le borure de calcium.

II. La composition et la nature des produits de réduction de B_2O_3 par $CaAl_2$ dépendent essentiellement des proportions initiales mises en jeu et de la température.

Dans les conditions optima, c'est-à-dire à 800° et pour un rapport $\frac{CaAl_2}{B_2O_3} \geqslant 1$ la réduction est quantitative avec formation de borure de calcium, obtenu pur après l'attaque chlorhydrique. Ce borure résulte de deux réactions principales identifiées :

$$1)\ 15CaAl_2 + 14B_2O_3 \rightarrow 3(5CaO, 3Al_2O_3) + 12Al + 28B.$$
$$2)\ CaAl + 6B \rightarrow CaB_6 + 2Al.$$

De nombreuses réactions secondaires ont été mises en évidence qui montrent la grande complexité de l'ensemble :

réduction de B_2O_3 par Al — réduction de Al_2O_3, qui en résulte, par $CaAl_2$ — réaction entre Al_2O_3 et les aluminates formés.

III. Le borure de calcium, CaB_6, s'oxyde par l'oxygène libre à partir de 700° avec formation à 1 200° du triborate $3B_2O_3,CaO$, suivant la réaction globale :

$$CaB_6 + 5O_2 \rightarrow 3B_2O_3,CaO.$$

IV. Les borures de tungstène ne sont obtenus purs jusqu'à présent que par synthèse directe en opérant par des frittages successifs à haute température, de 1 800° à 2 000°.

La réduction de B_2O_3 par le monocarbure de tungstène WC permet de préparer un borure de tungstène dans des conditions remarquablement faciles : température relativement basse, utilisation comme produit de départ de l'anhydride borique, mode opératoire très simple. La réduction est totale à 1 400° en utilisant un mélange de rapport moléculaire : $\frac{WC}{B_2O_3} = 1$ et en opérant sous un vide continu.

La réduction se fait par l'intermédiaire de WC suivant deux réactions :

$$6WC + B_2O_3 \rightarrow 2B + 3W_2C + 3CO.$$
$$3W_2C + B_2O_3 \rightarrow 6W + 2B + 3CO.$$

La formation de borure indique que le carbure de bore n'est pas stable en présence de tungstène. Le carbure de bore se différencie ainsi du carbure de titane TiC.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. Freundlich et M. Bichara. — *C. R.*, 1954, **238**, 1324.
(2) A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara et G. Tourné. — *C. R.*, 1954, **239**, 1324.
(3) M. Bichara. — *Ann. Chim.*, 1956, **1**, 399.
(4) A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara et G. Tourné. — *Congrès de l'Aluminium*, Paris, 1954.
(5) G. Tourné. — *Thèse Paris*, 1957.
(6) A. Chrétien, W. Freundlich et A. Deschanvres. — *C. R.*, 1955, **241**, 1781.
(7) A. Chrétien, W. Freundlich et F. A. Josien. — *C. R.*, 1956, **242**, 1619.
(8) W. Freundlich et F. A. Josien. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 557.
(9) F. A. Josien. — *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 476 et 480.
(10) A. Chrétien, W. Freundlich et M. Bichara. — *C. R.*, 1954, **239**, 1045.

Sorbonne, Laboratoire de chimie minérale.
Professeur : A. Chrétien.

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3960. — 8-1959.

ORIENTATION DE LA RÉACTION DE β-CÉTOLISATION MIXTE EN MILIEU BASIQUE (*)

Par Robert LUFT

SOMMAIRE

Introduction.

Mécanisme réactionnel.

Chapitre premier

Mise au point de la technique expérimentale.

A. — Réactions secondaires susceptibles de se produire au cours de la cétolisation mixte et moyens de les éviter.
B. — Description de la technique opératoire.

Chapitre II

Influence de la concentration en catalyseur sur la cétolisation.

1° Cétones et aldéhydes soumis à réaction.
2° Concentration en catalyseur et structure des cétones.
3° Concentration en catalyseur et structure des aldéhydes.
4° Essai d'interprétation du comportement des aldéhydes.

Chapitre III

Étude de l'orientation de la cétolisation mixte.

A. — État de nos connaissances sur l'orientation de la réaction.
B. — Méthodes utilisées pour la séparation et la caractérisation des composés préparés.
C. — Étude de l'orientation de la cétolisation.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Chapitre IV

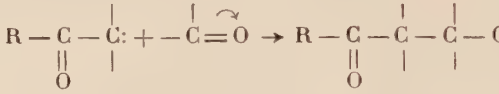
Essai d'interprétation.

1° Schéma réactionnel.
2° Influence des constantes de vitesse.
3° Influence de la structure des cétones.

Conclusions.

INTRODUCTION

Le terme « condensations β-hydroxycarbonyliques » désigne l'ensemble des réactions au cours desquelles un ion « carbéniate-énolate » est fixé sur le groupement carbonyle polarisé d'un aldéhyde ou d'une cétone :



Le symbole R peut représenter un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ou un groupe alcoxyle.

Ces réactions permettent donc d'obtenir suivant le cas un β-hydroxyaldéhyde, une β-hydroxycétone ou un β-hydroxyester. La fonction alcool de ces divers composés peut être primaire, secondaire ou tertiaire, selon que la molécule associée est le formol, un autre aldéhyde ou une cétone.

Les composés étudiés dans ce mémoire sont obtenus par « condensation mixte » d'un aldéhyde avec une cétone. Ils appartiennent à la classe des β-hydroxycétones à fonction alcool secondaire que nous désignons par le terme « β-cétols secondaires » ou simplement cétols mixtes ou cétols dans les cas où il ne peut y avoir ambiguïté sur la nature de la fonction alcool.

La formation des cétols de ce type est catalysée par de nombreux corps alcalins, les meilleurs résultats étant obtenus à l'aide des hydroxydes ou des alcoolates. D'autre part l'action des échangeurs d'ions a fait l'objet de quelques recherches récentes (1). Enfin la condensation d'un mélange d'aldéhyde et de cétone au moyen de certains agents organomagnésiens constitue quelquefois un mode de formation des composés étudiés, en particulier lorsque la cétone n'est pas sujette à la réaction

(1) Travaux de P. Mastagli, cf. en particulier P. Mastagli, A. Floc'h et G. Durr, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 1402-1403.

de duplication ([2]). Nous avons réussi tout récemment ([3]) à mettre au point une technique de condensation magnésienne applicable aux cas où la cétone et l'aldéhyde sont susceptibles, chacun pour sa part, de se condenser avec eux mêmes en β-aldol et en β-cétol tertiaire.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur les composés β-hydroxy-carbonylés M. le Professeur J.-E. Dubois m'a proposé l'examen de l'orientation de la condensation des aldéhydes droits avec les cétones en milieu basique et la détermination des différents facteurs qui la conditionnent.

Ce mémoire est consacré à l'étude des divers aspects de la formation des β-cétols secondaires en présence de potasse. Les conditions pratiques de cette réaction ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches depuis la préparation de la pentanolone-4,2 réalisée par Claisen dès 1892 ([4]). L'évolution de la technique réactionnelle est caractérisée par une diminution progressive des concentrations en catalyseur et par

Tableau I

Technique	Barbier-et Bouveault ([5])	Grignard-et Dubien ([6])	Powell ([7]) et Kyrides ([8])
Milieu	Hétérogène eau-cétone	Hétérogène eau-éther-cétone	Homogène non aqueux
Aldéhyde	Mélangé à la cétone avant réaction	Introduction progressive	Introduction progressive
Catalyseur alcalin	Lessive concentrée	Lessive concentrée	Solution alc. faible conc.
Produit principal	α-énone	α-énone + β-cétol	β-cétol

([2]) A. Nielsen, C. Gibbons et C. A. Zimmermann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4696.
([3]) R. Luft, *mémoire à paraître.*
([4]) L. Claisen, *Ber.*, 1892, **25**, 3164-3167.
([5]) Ph. Barbier et L. Bouveault, *C. R. Acad. Sci.*, 1894, **118**, 198 et 1895, **120**, 269.
([6]) V. Grignard et M. Dubien, *Ann. Chim.*, 1924 [10] **2**, 282.
([7]) S. G. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2514-2517.
([8]) L. P. Kyridès, *J. Amer. Chem Soc.*, 1933, **55**, 3431-3435.

l'abandon du milieu hétérogène aqueux au profit d'un milieu anhydre homogène conduisant à de meilleurs rendements en cétol (tableau I).

Ces améliorations successives ont été le fruit de longs tâtonnements et il y a une dizaine d'années seulement que J.-E. Dubois [9], complétant par de nombreuses expériences originales l'ensemble des résultats antérieurs, a pu mettre en évidence :

— l'importance d'un choix convenable de la température réactionnelle ;
— la possibilité de transformations ultérieures des produits de la réaction sous l'influence du catalyseur ;
— l'intérêt d'une forte dilution de l'aldéhyde et du cétol dans le milieu.

En ce qui concerne l'orientation de la réaction on considérait jusqu'à ces dernières années qu'elle était déterminée uniquement par la structure de l'aldéhyde, celle de la cétone n'intervenant pas [10]. Mais J.-E. Dubois et ses collaborateurs ont très rapidement constaté que les règles d'orientation proposées ne constituaient en fait que des cas limites et que la structure de la cétone pouvait quelquefois devenir déterminante [11].

C'est pourquoi M. Dubois m'a prié de reprendre l'étude de la condensation d'une série de méthylcétones plus ou moins ramifiées en α et en β du carbonyle et de deux éthylcétones linéaires avec des aldéhydes droits, afin de préciser comment l'orientation de la réaction varie en fonction de la structure de la cétone et des conditions opératoires.

Utilisant simultanément des techniques de distillation très précises, d'analyse spectroscopique ultraviolette et infrarouge et de chromatographie de partage en phase vapeur, nous avons pu :

— déterminer les diverses réactions secondaires susceptibles de se produire au cours des condensations étudiées et les moyens de les éviter ou du moins de les diminuer considérablement ;
— mettre en évidence les principaux facteurs qui influent sur le rendement en cétol et sur l'orientation effective de la réaction.

Ces résultats nous ont permis de préciser un certain nombre de détails du mécanisme réactionnel et de pressentir comment les facteurs stériques et électroniques peuvent intervenir.

([9]) J.-E. Dubois, *Thèse Sciences Grenoble*, 1947.
([10]) J.-E. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 61-63.
([11]) J.-E. Dubois, R. Luft et F. Weck, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 2289-2290.

Formation de β-cétols secondaires en milieu basique.

Mécanisme réactionnel.

A l'heure actuelle on admet généralement le mécanisme suivant pour la formation des cétols par catalyse basique ([12]) ([13]) ([14]).

Première étape : Ionisation. — La molécule de cétone cède un proton en α du CO à la base B : et se transforme en ion mésomère « carbéniate-énolate » :

$$O=C-\underset{|}{C}-H + :B \rightleftarrows O=C-\underset{|}{C}: + BH.$$

Deuxième étape : Condensation. — Elle a lieu par addition nucléophile de l'ion cétonique sur le carbone fonctionnel de l'aldéhyde qui possède un caractère électropositif par suite de la polarisation permanente de la molécule :

$$O=C-\underset{|}{C}: + -C=O \rightleftarrows O=C-\underset{|}{C}-C-O:$$

Troisième étape : Stabilisation. — Un transfert de proton de l'acide BH vers l'ion complexe formé au cours de l'étape précédente permet la stabilisation de ce dernier et régénère la base active B :

$$O=C-\underset{|}{C}-C-O: + HB \rightleftarrows O=C-\underset{|}{C}-C-OH + :B.$$

La première et la troisième étape ont lieu suivant des mécanismes de catalyse « acide base » généralisée ([15]).

CHAPITRE PREMIER

Mise au point de la technique expérimentale.

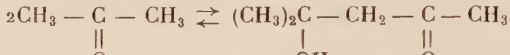
Le milieu réactionnel contenant simultanément plusieurs espèces de composés carbonylés, les réactions secondaires peuvent faire intervenir non seulement les réactifs de départ : cétone et aldéhyde, mais encore les produits formés : cétol et ses dérivés.

([12]) F. Arndt et B. Eistert, *Ber.*, 1936, **69**, 2381-2393.
([13]) H. B. Watson. *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 707-721.
([14]) J.-E. Dubois, Colloque n° 56 du C.N.R.S. « L'Hydroxycarbonylation », cf. *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 277-279.
([15]) R P. Bell, *Acid-Base Catalysis*, Clarendon Press, Oxford, 1949.

La connaissance de l'ensemble de ces réactions secondaires est indispensable pour la détermination du mode opératoire le plus favorable.

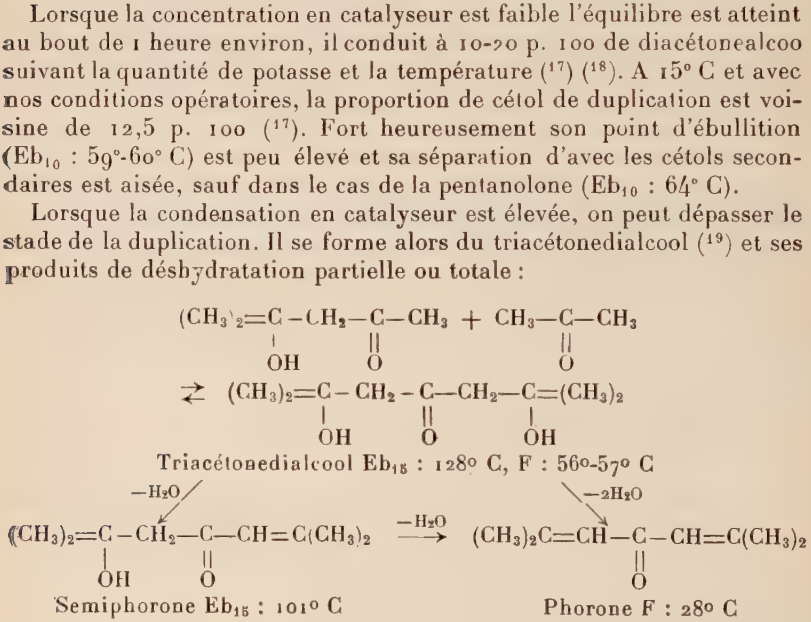
A. — Réactions secondaires susceptibles de se produire au cours de la cétolisation mixte et moyens de les éviter.

1. **Réactions à partir de la cétone.** — En milieu basique l'acétone et, dans une plus faible proportion, la butanone et la pentanone-2, peuvent se condenser en β-cétols tertiaires par duplication de la molécule [16]. En pratique seule la formation du diacétonealcool est importante :



Lorsque la concentration en catalyseur est faible l'équilibre est atteint au bout de 1 heure environ, il conduit à 10-20 p. 100 de diacétonealcoo suivant la quantité de potasse et la température [17] [18]. A 15° C et avec nos conditions opératoires, la proportion de cétol de duplication est voisine de 12,5 p. 100 [17]. Fort heureusement son point d'ébullition (Eb_{10} : 59°-60° C) est peu élevé et sa séparation d'avec les cétols secondaires est aisée, sauf dans le cas de la pentanolone (Eb_{10} : 64° C).

Lorsque la condensation en catalyseur est élevée, on peut dépasser le stade de la duplication. Il se forme alors du triacétonedialcool [19] et ses produits de déshydratation partielle ou totale :



mais ces trois composés ne sont pas gênants, car ils se retrouvent dans les résidus de la distillation.

---

[16] J. Colonge, *Thèse Université Lyon*, 1934.
[17] W. Closs, *Dipl. Ing. Chim.*, Sarrebrück, 1954.
[18] Bourdiol, Calcagni et Ducasse, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 375-381
[19] E. E. Conolly, *J. Chem. Soc.*, 1944, 338.

2. **Réactions à partir de l'aldéhyde.** — *a*) ***Duplication en β-aldol.*** — Elle devient importante lorsque la nature même de l'aldéhyde rend sa duplication très facile ou lorsque la structure de la cétone ralentit la condensation mixte.

Nous avons pu constater que la réaction des cétones avec le propanal et le valéral conduit toujours à une certaine quantité d'aldol au détriment du cétol secondaire. La présence de propionaldol (Eb_{10} : 84°-85° C) :

$$2CH_3 - CH_2 - CHO \rightleftarrows CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CHO$$

est surtout gênante lorsqu'on fait réagir l'acétone avec le propanal pour préparer l'hexanolone-4,2 (Eb_{10} : 77°-78° C).

Par contre le point d'ébullition du valéraldol est suffisamment élevé pour que nous ayons toujours réussi à séparer facilement ce corps des cétols attendus.

Les autres aldéhydes étudiés se transforment plus lentement en aldols et le choix d'une valeur convenable pour leur vitesse d'introduction dans le réacteur supprime la réaction parasite. Dans le cas de l'éthanal que nous avons employé le plus fréquemment pour nos essais, l'introduction d'une mole d'aldéhyde doit être effectuée en 1 heure au moins, lorsque la cétone à condenser est une méthylcétone ; avec les autres cétones il est nécessaire d'augmenter encore la durée d'introduction.

b) ***Réactions de Cannizzaro et de Tischtschenko.*** — La dismutation d'un aldéhyde R — CHO en alcool R — CH_2OH et en acide R — COOH, ainsi que la formation d'ester R — CH_2 — COO — R ont surtout lieu en présence d'importantes quantités de catalyseur. Favorisées par les températures élevées, ces réactions sont plus sensibles pour les aldéhydes ramifiés en α du carbonyle que pour les aldéhydes linéaires ([20]).

Dans des conditions opératoires très voisines des nôtres Closs ([17]) a montré que la réaction de Cannizzaro est négligeable pour l'éthanal.

3. **Réactions à partir du cétol.** — *a*) ***Oxydation à l'air en β-dicétone.*** — Les cétols secondaires, surtout ceux qui ne sont pas substitués entre le carbonyle et l'hydroxyle, ont une certaine propension à s'oxyder spontanément :

$$R - \underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - R' + 1/2\ O_2 \rightarrow R - \underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - R' + HO_2.$$

Aussi est-il préférable de distiller ces composés sous atmosphère d'azote ou de gaz carbonique et de les conserver en ampoules scellées à l'abri de la lumière.

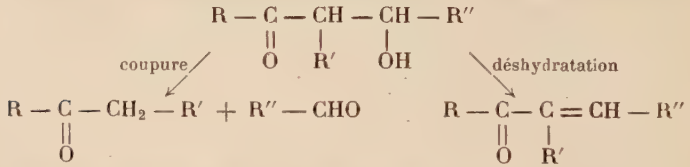
([20]) M. Häusermann, *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1211-1215.

Cette réaction est trop lente pour que l'oxydation ait lieu en proportions notables au cours de la cétolisation mixte, mais des traces de β-dicétone créent déjà une gêne considérable pour l'analyse spectrale ultraviolette et le contrôle de puretés des cétols, En effet, le maximum d'absorption des β-cétols et celui des β-dicétones se situent dans le même domaine de longueurs d'ondes (270 à 300 mμ). Comme d'autre part le coefficient d'extinction moléculaire ε des cétols est faible (25 à 50 litres.mole^{-1}.cm^{-1}) et celui des β-dicétones très élevé (voisin de 10^4 litre.mole^{-1}.cm^{-1}) le spectre d'absorption des cétols est faussé dès qu'ils contiennent 0,01 p. 100 de dicétone.

Fort heureusement, le « test au chlorure ferrique », réalisé dans des conditions particulières que nous définissons plus loin, est suffisamment sensible pour déceler une telle quantité de dicétone.

La séparation des β-cétols et des β-dicétones est malaisée par distillation. Au chapitre III nous indiquerons une autre méthode d'élimination des produits β-dicarbonylés qui nous paraît plus intéressante pour la purification des condensats cétoliques.

b) ***Coupure et déshydratation du cétol.*** — Ces deux réactions :



sont toujours favorisées par une forte concentration en catalyseur et ont

Tableau II

Structure du cétol	Coupure	Déshydratation
R—C(=O)—CH$_2$—CH(OH)—R′	0 à 2 p. 100	0 à 20 p. 100
R—C(=O)—CH(R′)—CH(OH)—R″	5 à 20 p. 100	0 à 10 p. 100
R—C(=O)—C(R″)—CH(OH)—R‴	20 p. 100	0 p. 100

souvent lieu simultanément. Toutes choses égales par ailleurs, leur importance dépend de la structure des cétols ; les aptitudes à la coupure et à la déshydratation varient en sens inverse (tableau II). En travaillant dans des conditions appropriées il est possible de diminuer fortement ces deux réactions. Lorsqu'on ne peut les éviter complètement, les cétones α,β-éthyléniques formées sont aisément séparées des cétols par distillation fractionnée.

Lorsqu'on procède de propos délibéré à la déshydratation d'un cétol, on constate d'autre part que le taux de la réaction de coupure n'est pas seulement fonction de la structure du cétol, mais aussi de la nature de l'agent déshydratant ([21]).

4. **Réactions à partir des cétones éthyléniques.** — *a*) ***Oxydation à l'air en β-dicétone.*** — Cette réaction est spontanée comme dans le cas des cétols. La technique de purification sera indiquée au chapitre III.

b) ***Addition de méthanol.*** — Lorsqu'on opère en milieu anhydre en présence d'une solution méthylalcoolique de potasse comme catalyseur, l'alcool peut se fixer sur la double liaison éthylénique de l'α-énone présente dans le milieu :

$$R-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' + CH_3-OH \rightleftarrows CH_3-O-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'.$$

Cette réaction n'avait pas retenu jusqu'ici l'attention des chercheurs et nous avons signalé les premiers ([22]) la formation de méthoxy-2 méthyl-6 heptanone-2 avec l'éthanal. Nous avons pu montrer ensuite que cette réaction ne se produit pas avec les cétones de structure :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R''}{|}}{C}=CH-R'$$

et que celles du type :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CHR'$$

n'additionnent que les alcools primaires dans les conditions expérimentales de nos essais de cétolisation ([23]).

Par suite de cette sélectivité de l'addition d'alcools il est possible d'éviter la formation de β-alcoxycétones au cours des condensations

([21]) J.-E. Dubois et R. Luft, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1155-1156.
([22]) J.-E. Dubois et R. Luft, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 905-908.
([23]) R. Luft et J.-E. Dubois, Communication au VI[e] Congrès UICPA, Paris, juillet 1957, *mémoire à paraître.*

mixtes cétoliques en remplaçant la solution méthylalcoolique de catalyseur par une solution dans l'isopropanol.

Nous donnons plus loin (chap. premier, B, 3) un exemple à propos de la condensation de la méthyl-4 pentanone-2 avec l'éthanal.

B. — Description de la technique opératoire.

Elle constitue une variante de la méthode de Powell ([7]) et de Kyrides ([8]). Nous l'avons mise au point dans un travail antérieur ([24]) à partir des condensations de l'éthanal avec l'acétone et la butanone. La concentration en catalyseur est maintenue faible, le milieu homogène, la cétone utilisée en gros excès sert à la fois de réactif et de solvant. Ces conditions semblent essentielles pour obtenir un rendement élevé en cétol. Toutefois le remplacement d'une certaine quantité de cétone par un solvant polaire n'a pas une grande influence et l'emploi d'un mélange eau-alcool comme diluant est possible, pourvu que le milieu reste homogène ([17]).

La formation des β-cétols secondaires étant exothermique, nous avons adopté pour nos essais la température de 15° C à laquelle la vitesse de condensation est encore élevée, mais où les réactions secondaires sont suffisamment lentes pour ne pas exercer une trop grande influence sur le rendement en cétol. De même, pour diminuer le risque de formation d'aldol et pour éviter l'action ultérieure du catalyseur sur le cétol nous nous sommes tenus à un rapport molaire cétone/aldéhyde égal à 6/1. Le catalyseur consiste en une solution 3 N de potasse méthyl alcoolique, sauf spécification particulière.

1. **Description d'une condensation type.** — Dans un ballon à trois tubulures, plongé dans un thermostat à 15° C et équipé d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur à joint de mercure et d'une ampoule à brome, on place 4 moles de la cétone à condenser et la quantité choisie de catalyseur.

On déclenche l'agitation et fait tomber lentement par l'ampoule à brome un mélange de 2 moles de cétone et 1 mole d'aldéhyde fraîchement redistillé (*) en l'espace de 3 heures environ. L'agitation est poursuivie 15 minutes après la fin de l'introduction de l'aldéhyde.

Le condensat est alors neutralisé au moyen d'acide oxalique sec pulvérisé. Au moment de la neutralité il se forme un précipité caractéristique d'oxalate qui est éliminé par filtration. Il faut éviter tout excès d'acide oxalique qui se dissout dans le condensat et risque de provoquer la déshydratation du cétol au cours de sa distillation.

([24]) R. LUFT, *Dipl. Ing. Chim.*, Sarrebrück, 1952.

(*) Dans le cas de l'éthanal il faut utiliser de l'aldéhyde fraîchement dépolymérisé.

2. **Fractionnement du condensat.** — Après avoir chassé l'excès de cétone à une température ne dépassant pas 80° C (*), on effectue une distillation rapide sous très faible pression (2 à 10 mm Hg) pour séparer le « condensat brut » contenant encore les produits secondaires du résidu de distillation que l'on rejette. Le condensat brut est alors soumis à un premier fractionnement à l'aide d'une colonne à reflux réglable garnie d'hélices Fenske en verre ; on sépare ainsi les produits secondaires du « cétol brut ». Plusieurs redistillations sont encore nécessaires à l'obtention des composés purs destinés à l'étude physico-chimique.

3. **Exemples d'étude de mélanges réactionnels.** — Pour montrer combien la possibilité de séparation des produits d'une condensation est fonction de la composition du mélange réactionnel, nous avons choisi deux exemples portant sur la réaction de la méthyl-4 pentanone-2 avec l'éthanal. Celle-ci est effectuée d'une part en présence de potasse méthylalcoolique, d'autre part avec de la potasse en solution dans l'isopropanol. Dans les deux cas la quantité de catalyseur était égale à 0,8 g de potasse pour 100 g de cétone mise en jeu.

a) ***Cétolisation à l'aide de potasse méthylalcoolique*** 3 N. — Après avoir réuni le produit de plusieurs condensations et éliminé la méthyl-4 pentanone-2 en excès, nous avons séparé le condensat en deux portions :

Portion I. — Eb_{10} : 45°-85° C ; 385 g de produit contenant la plupart des produits secondaires.

Portion II. — Eb_{10} : 85°-90° C ; 684 g de cétol secondaire brut.

Par redistillation la portion I a fourni les fractions suivantes :

N°	Eb_{10}	Quantité g	n_D^{25}	N°	Eb_{10}	Quantité g	n_D^{25}
1	45-50	11	1,4036	13	69-70	23	*1,4171*
2	50-55	15	1,4283	14	69-70	28	*1,4171*
3	55-57	17	1,4359	15	69-70,5	19	1,4173
4	57-59	14	*1,4433*	16	70-75	4	1,4199
5	59-62	18	1,4322	17	75-85	5	1,4251
6	62-63	14	1,4303	18	85-87	12	1,4300
7	62,5-64	12	1,4290	19	86-87	10	*1,4309*
8	63-64,5	18	1,4272	20	86-87	30	*1,4309*
9	64-66	18	1,4260	21	86-87	34	*1,4309*
10	66-67	19	1,4219	Résidu		7	
11	67-68	18	1,4188	Piège.		14	
12	68-69,5	22	1,4174	Pertes		4	

(*) Si cela est nécessaire on travaille sous une pression réduite de 100 à 200 mm Hg.

La fraction 4 correspond à la cétone éthylénique presque pure, les fractions 13 et 14 sont constituées surtout par la β-méthoxycétone, le cétol pur se retrouve dans les fractions 19 à 21.

Après plusieurs redistillations nous avons isolé les composés purs :

Méthyl-6 heptènone-2,4 :

$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH = CH - CH_3.\ C_8H_{14}O$$

Eb_{10} : 56°-57° C ; n_D^{25} : 1,4396 ; d_4^{25} : 0.838. R_M calc. : 38,69 ; tr. 39,68.

Anal. : $C_8H_{14}O$: Calc. p. 100 : C, 76,13 ; H, 11,18. — Tr. : C, 76,20 ; H, 11,23.

DNPH (dinitro-2,4 phénylhydrazone) écailles rouges. F_{inst} : 101°-101°5 C.

$\lambda_{max}^{éthanol}$: 223,5 mμ ; ε : 12200.

Cette cétone et ses dérivés ont déjà été décrits par Stutsman et Adkins ([25]) et par nous-mêmes ([26]). Par hydrogénation elle est transformée en *méthyl-2 heptanone-4*, $C_8H_{16}O$.

Eb_{15} : 55° C ; Eb_{745} : 132°-135° C ; n_D^{25} : 1,4089 ; d_4^{25} : 0,810.

R_M calc. : 39,16 ; tr. : 39,13 ; SC (semicarbazone) ; F_{inst} : 123° C.

Fournier ([27]) indique un point de fusion identique pour la semicarbazone.

$\lambda_{max}^{éthanol}$: 282 mμ ; ε : 25 (litre.mole^{-1}.cm^{-1}).

Méthoxy-2 méthyl-6 heptanone-4 :

$$(CH_3)_2 = CH - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - O - CH_3,\ C_9H_{18}O_2.$$

Eb_{10} : 68°5-69°5 C ; n_D^{25} : 1,4156 ; d_4^{25} : 0,872. R_M : calc. : 45,42 ; tr. : 45,50.

Anal. : $C_9H_{18}O_2$: Calc p. 100 : C, 68,31 ; H, 11,47 ; O, 20,22. — Tr. : C, 68,39 ; H, 11,50 ; O, 20,39.

DNPH aiguilles jaune-orangé. F_{inst} : 79°-80° C.

Anal. : $C_{15}H_{21}N_4O_4$: Calc. p. 100 : N, 16,56. — Tr. : 16,74.

$\lambda_{max}^{éthanol}$: 281,5 mμ ; ε : 32,5.

Distillée en présence d'une solution aqueuse azéotropique d'acide iodhydrique, cette cétone se transforme en méthyl-6 heptènone-2,4 que nous avons caractérisée par sa DNPH.

([25]) P. S. Stutsman et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3303-3306.
([26]) J.-E. Dubois et R. Luft, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1148-1152.
([27]) Fournier, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, **7**, 839.

Méthyl-6 heptanolone-2,4 :

$$(CH_3)_2=CH-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3,\ C_8H_{16}O_2.$$

Eb_{10} : 86°-87° C ; n_D^{25} : 1,4305 ; d_4^{25} : 0,909. R_M : calc. : 40,67 ; tr. : 40,78.

Anal. : $C_8H_{16}O_2$: Calc. p. 100 : C, 66,63 ; H, 11,18. — Tr. : 66,44 ; H, 11,21.

$\lambda_{max}^{éthanol}$: 281 mμ ; ε : 33,6.

b) ***Condensation en présence de solution*** 1N ***de potasse dans l'isopropanol.*** — Nous avons dû utiliser une solution de catalyseur moins concentrée que dans l'essai précédent, car il est impossible de réaliser une solution 3N de potasse dans l'isopropanol.

Après avoir réuni le produit de plusieurs condensations (430 g) nous avons isolé 180 g d'un mélange distillant entre 45° et 85° C que nous avons fractionné comme suit :

N°	Eb_{10}	Quantité g	n_D^{25}	N°	Eb_{10}	Quantité g	n_D^{25}
1	45-50	4	1,4082	7	85-86	23	1,4328
2	50-55	3	1,4352	8	86-87	24	1,4320
3	55-60	18	*1,4382*	9	86-87	27	*1,4210*
4	68-70	8	1,4370	10	86-87	25	*1,4310*
5	70-80	10	1,4355	Résidu		10	
6	80-85	18	1,4340	Piège		7	
				Pertes		3	

Les seuls composés formés cette fois-ci sont la cétone éthylénique et le cétol, à l'exclusion de la β-méthoxycétone.

c) ***Comparaison des résultats.*** — L'allure des courbes de distillation (fig. 1) est très différente dans les deux exemples :

Pour le condensat formé en présence de potasse méthylalcoolique (exemple *a*) la montée du point d'ébullition est très lente entre 50° et 70° C et pour cette dernière température on observe un palier de distillation. La cétone éthylénique et la β-méthoxycétone se séparent difficilement et le mélange de ces deux corps forme environ 25 p. 100 de la masse du condensat.

Dans l'exemple *b*, au contraire, l'absence de β-méthoxycétone facilite la séparation du cétol et de la cétone éthylénique. La proportion de cette dernière ne correspond plus qu'à 10 p. 100 du condensat.

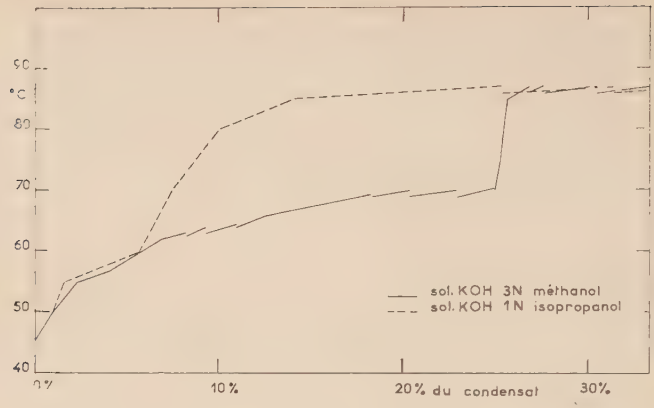


Fig. 1.

La présence de méthoxycétone (exemple *a*) est également mise en évidence par les variations de l'indice de réfraction (fig. 2).

Celui-ci, après avoir passé par un maximum pour la cétone éthylénique, s'abaisse et atteint un minimum pour l'alcoxycétone, puis remonte à la valeur correspondant au cétol. L'absence de minimum dans l'exemple *b* montre bien qu'il n'y a pas eu formation de β-méthoxycétone dans ce cas.

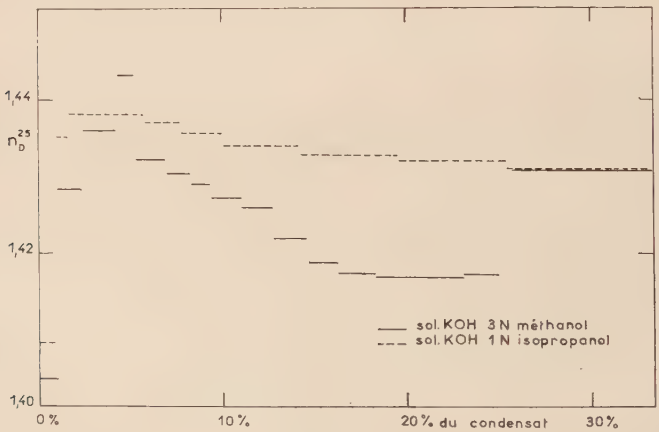


Fig. 2.

CHAPITRE II

Influence de la concentration en catalyseur sur la cétolisation.

Dès le début de nos recherches ([28]) nous avons pu constater une dépendance entre le rendement en cétol brut et la concentration en potasse; ce rendement passe par un maximum pour une quantité de catalyseur que nous désignerons par $[KOH]_{opt}$. Nous avons alors étudié la variation de cette valeur $[KOH]_{opt}$ d'une part en fonction de la nature de la cétone à condenser, d'autre part en fonction de celle de l'aldéhyde.

1. ***Cétones et aldéhydes soumis à la réaction.*** — Nos recherches ont porté essentiellement sur sept cétones et six aldéhydes :

Cétones	Aldéhydes
Pentanone-2.	Ethanal.
Pentanone-3.	Propanal.
Méthyl-3 butanone-2.	Butanal.
Hexanone-2.	Valéral.
Méthyl-4 pentanone-2.	Hexanal.
Heptanone-3.	Heptanal.
Diméthyl-6,6 pentanone-2.	

Certains de ces corps ont dû être préparés au laboratoire. C'est le cas notamment de :

la MÉTHYL-3 BUTANONE-2 que nous avons fabriquée à l'aide de l'ingénieux procédé de condensation du formol en solution aqueuse avec la butanone, mis au point par Spurlin et ses collaborateurs ([29]) :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 + H-CHO \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH$$

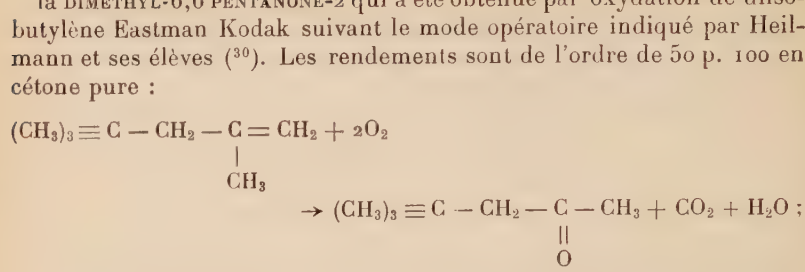
$$\xrightarrow{-H_2O} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3.$$

A côté de la cétone attendue nous avons isolé 5 p. 100 de pentanone-3 ;

([28]) J.-E. DUBOIS et R. LUFT, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 485-487.

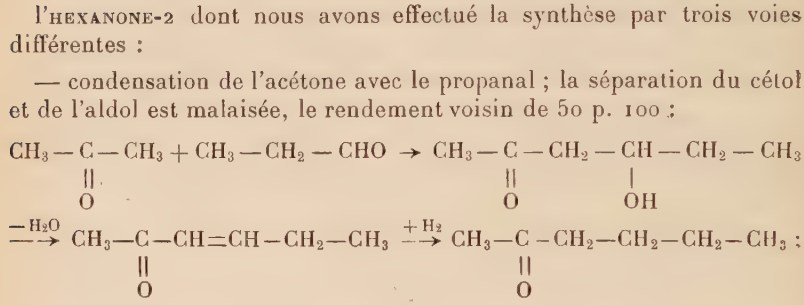
([29]) J. T. HAYS, G. F. HAGER, H. M. ENGELMAN et H. M. SPURLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5369-5373.

la DIMÉTHYL-6,6 PENTANONE-2 qui a été obtenue par oxydation de diisobutylène Eastman Kodak suivant le mode opératoire indiqué par Heilmann et ses élèves ([30]). Les rendements sont de l'ordre de 50 p. 100 en cétone pure :

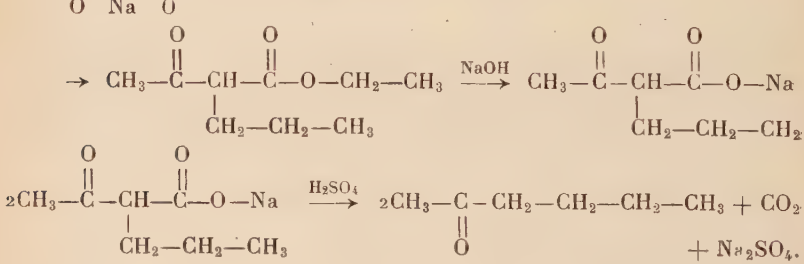


l'HEXANONE-2 dont nous avons effectué la synthèse par trois voies différentes :

— condensation de l'acétone avec le propanal ; la séparation du cétol et de l'aldol est malaisée, le rendement voisin de 50 p. 100 :



— coupure alcaline du propyl-3 acétylacétate d'éthyle obtenu lui-même avec un bon rendement par propylation de l'ester acétylacétique sodé ([31]). La cétone formée est toujours souillée de traces de β-cétoester difficiles à éliminer :



— action du bromure de butylmagnésium sur l'éthanal et oxydation acétochromique de l'alcool formé ([32]). Cette méthode conduit à la cétone la plus pure avec un rendement de 60 p. 100 environ.

([30]) R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS et P. ARNAUD. *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 972.
([31]) *Organic Syntheses Collective*, vol. I, Whiley, New York, 1939.
([32]) M. TUOT, Publ. secrétariat Aviation, 1943, n° 183, 19-20 et 31-35.

Le VALÉRAL a été préparé selon Bodroux ([33]) à partir d'orthoformiate d'éthyle et de bromure de butylmagnésium avec un rendement de 75 p. 100 environ :

$$C_4H_9\text{–}MgBr + C_2H_5\text{–}O\text{–}CH(O\text{–}C_2H_5)_2 \rightarrow C_4H_9\text{–}CH(O\text{–}C_2H_5)\text{–}O\text{–}C_2H_5 + C_2H_5\text{–}O\text{–}MgBr$$

$$\xrightarrow{+HCl,+H_2O} 3C_2H_5\text{–}OH + MgCl_2 + C_4H_9\text{–}CHO.$$

Une autre méthode de formation de cet aldéhyde consiste dans l'oxydation du pentanol-1 préparé par action du magnésien précédent sur le trioxyméthylène ([34]) ou le formol gazeux ([35]). Elle ne nous a pas donné satisfaction ; il est en effet très difficile d'arrêter l'oxydation au stade aldéhyde.

2. ***Concentration en catalyseur et structure des cétones.*** — J.-E. Dubois ([9]) a pu montrer que la condensation mixte de la butanone avec l'éthanal a lieu avec un rendement maximum, lorsque la

TABLEAU III

KOH en g/100 g cétone	Rendement brut en p. 100						
	MeCOPr	MeCOiPr	MeCOBu	MeCOiBu	MeCOnéoP	EtCOEt	EtCOBu
0,20	56	27				35	
0,35		46				40	
0,40	76						
0,50	*82*	60	9	36	24	45	
0,55	78	68					
0,60	80	*72*	39	44			
0,65	*83*	62					
0,70	75		*68*	48			
0,75	69	54				56	46
0,80			65	*52*	51		
0,90			59	51	58	67	
1,00	65	50	55	43	62	*71*	63
1,10			56	40	*65*	68	
1,20					64		
1,25			60				*74*
1,35			62				72
1,50			*65*	32	57	56	69
1,75			62				
2,00			60				61

([33]) F. BODROUX, *C. R. Acad. Sci.*, 1904, **138**, 92 et 700 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 585.

([34]) FOURNIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, **35**, 623.

([35]) K. ZIEGLER, *Ber.*, 1921, **54**, 737-740.

Remarque. — La quantité $[KOH]_{opt}$ exprimée en g pour 100 g de cétone ne correspond pas en toute rigueur à la « concentration en potasse ». Nous allons cependant montrer qu'elle lui est à peu près proportionnelle à chaque instant.

Par suite de l'introduction progressive dans le réacteur d'un mélange de 2 moles de cétone et de 1 mole d'aldéhyde, le catalyseur est de plus en plus dilué et on ne peut donc parler que de sa concentration momentanée. Si nous nous plaçons au moment où la moitié de l'éthanal a été introduite, et dans l'hypothèse où tout l'aldéhyde s'est combiné en cétol (*), un calcul simple donne pour la concentration momentanée c en catalyseur la relation :

$$c = \frac{60x}{\frac{5}{d} + \frac{1}{2}\frac{d-d''}{dd''} + \frac{60x}{nM_c} + \frac{1}{2}\frac{M'}{d''M}} \text{ en g/litre.}$$

Avec :
x = g KOH pour 100 g de cétone,
d = densité de la cétone,
d'' = densité du cétol formé,
n = normalité de la solution de catalyseur,
M = masse moléculaire de la cétone,
M′ = masse moléculaire de l'aldéhyde,
M_c = masse moléculaire du catalyseur.

Dans nos essais $n = 3$, $M_c = 56$ et $M' = 44$. D'autre part la densité d des cétones étudiées étant très voisine de 0,8 la relation précédente devient :

$$c = \frac{60x}{5{,}625 + 0{,}357x + \frac{1}{d''}\frac{M+44}{2M}} \text{ en g/litre.}$$

Si on néglige $0{,}357x$, qui est petit en général, on constate que pour une cétone donnée :

$$c = Kx \text{ (g/litre).}$$

En déterminant K par méthode graphique on trouve pour toutes les cétones étudiées :

$$c = 9x \text{ (g/litre).}$$

On obtient des relations analogues lorsqu'on effectue le calcul pour d'autres moments de la réaction et c'est pour des raisons de commodité de langage que nous avons convenu de parler de « concentration », exprimée en g KOH pour 100 g de cétone.

Lorsqu'on remplace une partie de la cétone par un même volume de solvant inerte, ces relations restent valables.

quantité de potasse est voisine de 0,36 g pour 100 g de cétone (1). Quand on remplace la butanone par l'acétone, $[KOH]_{opt}$ est égal à 0,33 g pour 100 g de cétone.

Nous avons déterminé cette valeur $[KOH]_{opt}$ pour la condensation de sept cétones avec l'éthanal (tableau III).

(*) L'erreur introduite en faisant cette hypothèse est très faible.

(**) La quantité totale de potasse est toujours calculée pour 6 moles de cétone.

Pour certaines des cétones étudiées il existe une seule concentration en catalyseur conduisant à un rendement maximum en cétol, pour d'autres on trouve deux valeurs $[KOH]_{opt}$.

D'autre part le ou les rendements maximum semblent dépendre partiellement de la structure de la cétone.

L'éthanal étant le seul aldéhyde utilisé dans les essais précédents, les variations de $[KOH]_{opt}$ sont par conséquent dues à la seule influence de la structure de la cétone. Les valeurs exactes de $[KOH]_{opt}$, peuvent être déterminées graphiquement ; nous les indiquons (tableau IV) pour dix cétones (calcul rigoureux et calcul approché). La valeur $[KOH]_{opt}$ pour la condensation de l'éthanal avec l'heptanone-4 a été déterminée par Palzer ([36]).

Tableau IV

Cétone	Rdt max. p. 100	x en g 100 g cétone	c g/litre	$c = 9x$ g/litre
Acétone	84	0,33	2,92	2,97
Butanone	82	0,36	3,26	3,24
Pentanone-2	82	0,49	4,45	4,41
»	83	0,64	5,81	5,76
Méthyl-3 butanone-2	72	0,59	5,34	5,31
Hexanone-2	68	0,72	6,59	6,48
»	65	1,51	13,6	13,6
Méthyl-4 pentanone-2	52	0,82	7,35	7,38
Pentanone-3	71	0,98	8,76	8,82
Diméthyl-4,4 pentanone-2	65	1,11	9,82	9,99
Heptanone-3	74	1,23	10,9	11,1
Heptanone-4	35	4	30,8	36

Ces résultats font apparaître une relation entre c ou x et la masse moléculaire M des cétones. En établissant le graphique $c = \varphi(M)$ (fig. 3) on constate que $(KOH]_{opt}$ s'élève très rapidement pour les cétones symétriques. Par contre cette croissance est bien plus faible pour les méthylcétones étudiées. Parmi ces dernières, celles qui sont linéaires requièrent les quantités de potasse les plus faibles ; la progression de $[KOH]_{opt}$ avec les masses moléculaires croissantes est lente. Les méthylcétones substituées en α ou en β du carbonyle, ainsi que l'heptanone-3 suivent une évolution parallèle ; la deuxième valeur $[KOH]_{opt}$ de l'hexanone-2 se rapproche de celle des cétones symétriques.

D'autre part le seuil de rendement (*) se déplace vers les concentra-

(*) Le seuil de rendement correspond à un rendement pratique d'au moins 5 p. 100.

tions élevées en catalyseur lorsque la masse moléculaire de la cétone augmente. Nous avons pu déterminer ce seuil pour l'hexanone-2 où il se situe vers $c = 4{,}5$ g de potasse par litre de mélange à condenser ($x = 0{,}5$ g). De même, Palzer ([36]) a montré que l'heptanone-4 ne se cétolise pas avec l'éthanal pour x inférieur à 1 g KOH/100 g de cétone.

D'après la figure 3 il semble que les méthylcétones isomères présentent des valeurs $[KOH]_{opt}$ voisines. Pour vérifier s'il en est de même

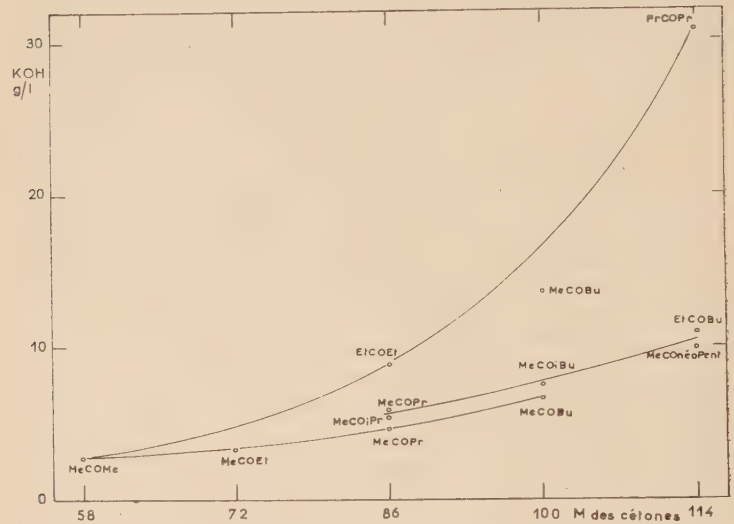


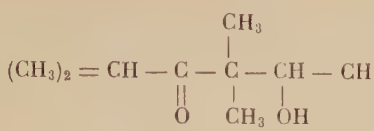
Fig. 3.

pour les cétones symétriques nous avons tenté la cétolisation mixte de la diméthyl-2,4 pentanone-2 avec l'éthanal, condensation qui n'avait pas encore été réalisée en milieu basique et où l'encombrement du voisinage du carbonyle, qui empêche par ailleurs la duplication de cette cétone ([37]), pouvait se manifester fortement. Nous avons choisi $x = 4$ g, quantité égale à celle que Palzer a déterminée pour $[KOH]_{opt}$ de l'heptanone-4 isomère.

Le cétol secondaire a été obtenu avec un rendement de 25 p. 100.

([36]) H. Palzer, *Dipl. Ing. Chim.*, Sarrebrück, 1956.
([37]) J. Colonge, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Lyon, 1930.

Triméthyl-2,4,4 hexanolone-5,3 : $C_9H_{18}O_2$:



Eb_{10} : 89°5-90°5 C ; n_D^{25} : 1,4410 ; d_4^{25} : 0,930 ; R_M : calc. : 45,30 ; tr. : 44,93.

Ces constantes sont en bon accord avec celles que donne Liebscher ([38]) pour le même cétol préparé par voie magnésienne.

Eb_{10} : 91° C ; n_D^{25} : 1,4402 ; d_4^{25} : 0,940.

3. **Concentration en catalyseur et structure des aldéhydes.** — Dans une étude parallèle à la précédente nous avons étudié l'influence

Tableau V

KOH en g/100 g cétone	Rendement brut en p. 100					
	CH_3CHO	C_2H_5CHO	C_3H_7CHO	C_4H_9CHO	$C_5H_{11}CHO$	$C_6H_{13}CHO$
0,20	35,5		58,5		27	
0,30		34,5				24,5
0,35	40		63,5		36	
0,50	45		68	41	52,5	
0,75	56		75	51,5	70,5	
0,90	67,5	46	80	56	77	71
1,00	*71*	*49*	*80*	*59*	*82*	*78*
1,10	68	46	79	54,5	79	74,5
1,50	56	36,5	53,5	46	74	57

de la structure des aldéhydes sur la valeur $[KOH]_{opt}$. Nous avons choisi comme cétone la pentanone-3, cétone symétrique pour laquelle la structure du cétol mixte est déterminée *a priori*, et nous l'avons fait réagir avec six aldéhydes linéaires (tableau V).

Nous avons indiqué ailleurs ([21]) les constantes physiques des cétols et de leurs dérivés préparés au cours de cette série d'essais, à l'exception de celles relatives à la condensation de la pentanone-3 avec le valéral où nous avons relevé les valeurs suivantes :

([38]) M. Liebscher, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebrück, 1956.

Méthyl-4 nonanolone-5,3 :

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - C_4H_9,\ C_{10}H_{20}O_2.$$

Eb_{10} : 111°-112° C ; n_D^{25} : 1,4422 ; d_4^{25} : 0,914. R_M : calc. : 49,92 ; tr. : 49,89.

$\lambda_{max}^{éthanol}$: 282 mμ ; ε : 38.

Par déshydratation la cétone éthylénique se forme avec un rendement de 75 p. 100, il y a à peu près 20 p. 100 de coupure.

Méthyl-4 nonénone-4,3 :

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - C_4H_9,\ C_{10}H_{18}O.$$

Eb_{10} : 86°-87° C ; n_D^{25} : 1,4508 ; d_4^{25} : 0,857. R_M : calc. : 48,02 ; tr. : 48,44.

DNPH cristaux rouges F_{inst} : 123° C.

L'hydrogénation de cette cétone conduit à la :

Méthyl-4 nonanone-3 :

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - C_4H_9,\ C_{10}H_{20}O.$$

Eb_{10} : 77°-79° C ; n_D^{25} : 1,4240 ; d_4^{25} : 0,822. R_M : calc. : 48,39 ; tr. : 48,31.

$\lambda_{max}^{éthanol}$: 282,5 mμ ; ε : 33,5.

Pour tous les aldéhydes du tableau V les valeurs $[KOH]_{opt}$ sont les mêmes et voisines de 1 g KOH/100 g de cétone. Ce résultat a été retrouvé par Weck ([39]) dans la condensation de la pentanone-3 avec l'isobutanal et l'isovaléral.

Nous pouvons donc dire que *dans la cétolisation mixte la valeur* $[KOH]_{opt}$ *du catalyseur pour laquelle le rendement maximum est atteint, dépend seulement de la structure de la cétone et non pas de la longueur, ni des ramifications de la chaîne alcoyle des aldéhydes.*

Par contre, les valeurs des rendements maximum accusent des différences sensibles suivant la longueur de la chaîne alcoyle des aldéhydes linéaires. Les quantités de cétol sont alternativement élevées (éthanal, butanal, hexanal), puis faibles (propanal, valéral), lorsqu'on passe d'un terme de la série des aldéhydes droits à son homologue directement supérieur.

Nous avons retrouvé cette alternance des rendements en étudiant les condensations de l'acétone, de la butanone et de la méthyl-4 pentanone-2 avec l'éthanal, le propanal et le butanal (tableau VI).

([39]) J. F. Weck, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebrück, 1954.

Tableau VI

Cétone	Rendement brut p. 100		
	Éthanal	Propanal	Butanal
Acétone	84	51	80
Butanone.	82	51	78
Méthyl-4 pentanone-2	52	24	42

4. **Essai d'interprétation du comportement des aldéhydes.** — La différence de comportement entre les aldéhydes linéaires à nombre pair d'atomes de carbone d'une part, le propanal et le valéral d'autre part, laisse supposer que ces derniers participent facilement à une réaction autre que la cétolisation mixte. Effectivement, nous avons toujours isolé du β-aldol au cours de nos essais avec ces deux aldéhydes. Ceci suppose l'ionisation partielle de ces derniers dans le milieu réactionnel, d'où diminution du nombre des molécules disponibles pour la réaction principale.

L'éthanal en revanche semblerait fournir plus difficilement un ion carbéniate que le propanal, puisque nous avons réussi à éviter complètement la formation d'aldol de Wurtz au cours de nos essais avec cet aldéhyde. Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec des faits connus depuis fort longtemps Le propanal s'aldolise facilement et, en travaillant dans des conditions opératoires comparables, Lieben a obtenu 37 p. 100 de crotonaldéhyde à partir de l'éthanal ([40]), mais 90 p. 100 de méthyl-2 penténal-2,1 par duplication du propanal ([41]). La condensation du valéral sur lui-même en présence de catalyseurs divers a été étudiée par Borodine ([42]) ; elle semble se faire facilement, mais malheureusement cet auteur ne donne pas d'indications précises sur les rendements de ses expériences.

L'alternance des rendements que nous avons pu relever pour les aldéhydes étudiés excluant l'intervention du facteur stérique, seuls des effets électroniques peuvent provoquer le phénomène mis en lumière. Ces effets sont *a priori* de deux sortes.

a) **Effet inductif I.** — Il correspond à un transfert de charge résultant du partage inégal d'une paire d'électrons dans une liaison covalente simple. Cette dissymétrie est liée à l'existence d'un moment dipolaire

([40]) A. Lieben, *Monatsh. f. Chem.*, 1892, **13**, 519-521.
([41]) A. Lieben et S. Zeisel, *Monatsh. f. Chem.*, 1883, **4**, 10-87 et 531.
([42]) A. Borodine, *Ber.*, 1870, **3**, 423 ; 1872, **5**, 481 et 1873, **6**, 983.

ayant son siège dans la molécule et dont l'effet peut se transmettre le long de la chaîne carbonée.

Bien que les groupes alcoyles ne présentent pas par eux-mêmes de polarisation permanente, ils sont capables, par suite de leur grande polarisabilité, d'acquérir la polarisation que leur imprime un groupe polaire voisin. Le groupe carbonyle des aldéhydes constituant un « puits d'électrons », l'effet inductif communiqué aux radicaux alcoyles sera du type + I selon la convention de signe adoptée par Ingold ([43]).

b) **Effet mésomère M.** — Cet effet de polarisation est produit par résonance au cours d'un mécanisme tautomère de transfert de charge d'une « source » d'électrons vers un « puits ». La source d'électrons peut être constituée par une liaison multiple ou un doublet d'électrons non lié sur un atome, le puits par une liaison multiple.

Les groupes alcoyles ne possèdent ni doublets libres, ni électrons π, mais, par suite du phénomène d'hyperconjugaison ils peuvent, dans des conditions favorables, entrer en « pseudo-résonance » avec des groupements capables de fonctionner comme source ou comme puits d'électrons ([44]) ([45]) ([46]).

L'hyperconjugaison est encore sujette à de nombreuses controverses ([47]). Certains chercheurs mettent en doute son principe même ([48]) ([49]) ou son importance ([50]) ([51]) ; ceux qui admettent son existence ont proposé des théories assez différentes pour expliquer son mécanisme ([52]) ([53]). Nous nous en tiendrons à la conception classique de l'hyperconjugaison C-H initialement développée par Mulliken ([54]) et qui consiste à admettre qu'un groupe méthyle est assimilable à un ensemble $H_3 \equiv C -$ doué de propriétés de non-saturation analogues à celles d'une triple liaison vraie et possédant des orbitales de groupe « pseudo-π_x et π_y ». Dans ce cas l'hyperconjugaison correspond à une « pseudo-résonance » ou résonance du deuxième ordre dont l'énergie, bien que très faible, a néanmoins pu être mesurée récemment dans quelques cas ([55]).

([43]) C. K. Ingold, *Chem. Rev.*, 1934, **15**, 525.
([44]) J. W. Baker, *Hyperconjugation*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
([45]) F. Becker, *Angew. Chem.*, 1953, **65**, 97-107.
([46]) F. Becker, *Fortschr. Chem. Forschg*, 1955, **3**, 187-252.
([47]) F. Becker, *Thèse d'habilitation*, Sarrebrück, 1958.
([48]) A. Burawoy et E. Spinner, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3752 ; 1955, 1590, 2085 et 2557.
([49]) A. Burawoy et A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4314.
([50]) W. A. Sweeney et W. M. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4625 et *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 119.
([51]) W. M. Schubert, J. Robins et J. L. Ham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 910.
([52]) I. Y'Haya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1955, **28**, 369 et 376.
([53]) F. A. Matsen, *Techniques of Organic Chemistry*, 1956, **9**, 650. Éd. Weissberger, Interscience Publishers, New York.
([54]) R. S. Mulliken, C. A. Rieke et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 41.
([55]) R. W. Taft et M. M. Creevoy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 4011-4021.

c) **Influence des effets électroniques sur le comportement des aldéhydes.** — Les deux effets agissent toujours simultanément et il n'est pas possible de mesurer séparément le degré d'intervention de chacun d'eux.

Toutefois nos résultats sembleraient laisser pressentir une action prédominante de l'hyperconjugaison dans les aldéhydes. En effet, si on compare l'éthanal et le propanal du point de vue de l'hyperconjugaison, on constate que celle-ci stabilise fortement *la molécule* d'éthanal $H_3 \equiv C - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = O$ et *l'ion* carbéniate-énolate du propanal :

$$H_3 \equiv C - \ddot{C}H - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = O \longleftrightarrow H_3 \equiv C - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} = \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}} - O:$$

provoquant ainsi un abaissement du potentiel d'ionisation de cet aldéhyde en présence de réactifs nucléophiles ([56]). Dans ces conditions l'ionisation doit être encore plus aisée ou au moins aussi aisée pour l'isobutanal, où le carbone α est porteur de deux groupes méthyle :

$$H_3 \equiv C - \ddot{\underset{\displaystyle H_3 \equiv C}{\underset{|}{C}}} - C = O \longleftrightarrow H_3 \equiv C - \underset{\displaystyle H_3 \equiv C}{\underset{|}{C}} = C - O:$$

C'est ce que vérifie l'expérience ; en présence de lait de chaux Herrmann ([57]) a obtenu 95 p. 100 d'isobutyraldol, Grignard et Iliesco ([58]) isolent de leur côté 63 p. 100 d'aldéhyde éthylénique et 29 p. 100 de de trimère aldodiol en utilisant de la potasse comme catalyseur.

Si on admet avec Mulliken ([54]) que l'effet d'hyperconjugaison peut être relayé à l'aide d'un chaînon $-CH_2-CH_2-$ reliant les atomes porteurs des liaisons multiples et pseudo-multiples, on peut expliquer le comportement du valéral par analogie avec celui du propanal. Les mêmes considérations entraînent alors une forte similitude entre le butanal et l'éthanal.

La liaison C — C du relais d'hyperconjugaison $-CH_2-CH_2-$ doit être douée d'un certain degré d'insaturation, entraînant un raccourcissement par rapport à la longueur d'une liaison covalente ordinaire. Ce phénomène a été effectivement constaté par Morrisson et Robertson ([59]) qui ont pu mesurer par diffraction électronique les distances C — C pour plusieurs diacides saturés ; ils ont montré que les liaisons situées en αβ, γδ, . . . , des deux groupes carboxyles sont plus courtes (1,48-1,49 Å) que les autres (1,53-1,54 Å) dans les acides succinique, adipique et

([56]) E. D. Hughes et C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, 1941, **37**, 657-686.
([57]) P. Herrmann, *Monatsh. f. Chem.*, 1904, **25**, 188-196.
([58]) V. Grignard et Th. Iliesco, *C. R. Acad. Sci.*, 1930, **190**, 556-559.
([59]) J. D. Morrisson et J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1949, 980-1008.

sébacique où la molécule comprend un nombre pair d'atomes de carbone, alors que toutes les liaisons C — C de l'acide glutarique (nombre impair d'atomes de carbone) sont de longueur normale (1,53-1,54 Å). Il existe d'ailleurs d'autres exemples de tels raccourcissements de liaisons ([60]).

L'intervention de l'effet d'hyperconjugaison dans les aldéhydes se manifesterait ainsi de façon différente, selon que leur chaîne alcoyle principale possède un nombre pair ou un nombre impair d'atomes de carbone. Il faudrait donc faire une distinction entre les aldéhydes de structure :

$$CH_3 — (CH_2 — CH_2)_n — CH_2 — CHO \qquad \text{avec} \qquad n = 0, 1, 2, \ldots,$$

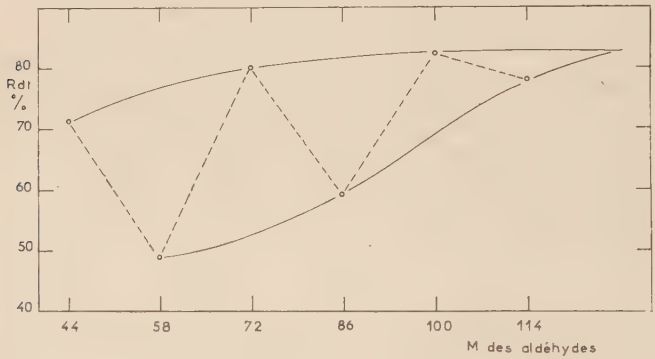


Fig. 4.

où l'hyperconjugaison favorise la protolyse en milieu basique par stabilisation de l'ion carbéniate-énolate et entre ceux possédant le squelette :

$$CH_3 — (CH_2 — CH_2)_n — CHO \qquad \text{avec } n = 0, 1, 2, \ldots$$

où le même effet stabilise la molécule.

Les différents termes de la série des aldéhydes linéaires devraient par conséquent être facilement ou difficilement ionisables de façon alternée. On recoupe ainsi les observations de Gero ([61]) sur les variations du taux d'énol pour les termes homologues de la série des méthylcétones droites, alternance que ce chercheur attribue également à l'hyperconjugaison.

Si elle a effectivement lieu, l'action du relais ne doit toutefois pas se manifester bien loin, car en condensant l'heptanal (aldéhyde du premier groupe avec $n = 2$) avec la pentanone-3, nous avons isolé le cétol avec un rendement voisin de celui qui est atteint dans la cétolisation de la même cétone avec le butanal et l'hexanal (aldéhydes du deuxième groupe, $n = 1$ et $n = 2$) (cf. fig. 4).

([60]) B. Jeffrey, *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A, **183**, 388 et 1947, A. **188**, 222.
([61]) A. Gero, *J. Org. Chem.*, 1954, **19**, 1960-1970.

CHAPITRE III

Étude de l'orientation de la cétolisation mixte.

Si le problème de la structure du cétol formé ne se pose pas pour la condensation mixte des cétones symétriques, il n'en est plus de même avec les autres cétones pour lesquelles la formation de deux ions « carbéniate-énolate » est *a priori* possible :

$$R-\ddot{C}H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \leftarrow R-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow R-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\ddot{C}H_2.$$

A. — **État de nos connaissances sur l'orientation de la réaction.** — Bien que quelques centaines de mémoires traitent de la formation des β-cétols secondaires, il n'a pas encore été possible d'établir une règle générale sur l'orientation de cette réaction. Cela tient d'une part à la grande variété des modes opératoires et des catalyseurs excluant toute tentative de comparaison, d'autre part au faible nombre de cétones disponibles commercialement.

Cependant, dès 1902, Harries ([62]) a pu montrer que l'orientation de la cétolisation est influencée par la nature acide ou basique du milieu réactionnel, ce qui paraît assez naturel à l'heure actuelle où on admet des mécanismes différents pour les deux milieux.

Plus récemment Haeussler et Brugger ([63]) ont signalé, en se fondant sur des résultats de la littérature, que l'orientation de la condensation de la butanone avec les aldéhydes dépend en outre de la structure de ces derniers.

En 1947 J.-E. Dubois ([9]) a tenté de comparer entre elles les réactions voisines de formation des β-aldols, des β-cétols tertiaires de duplication et des β-cétols secondaires mixtes.

Le problème semble relativement simple dans le cas de l'aldolisation où la réaction est régie par la règle de Lieben ([64]).

« Dans la condensation en β-aldol de deux aldéhydes différents la molécule associante, c'est-à-dire celle qui cède son proton, est celle qui est *la plus substituée en α du carbonyle* (*). »

La duplication des cétones obéit à une autre règle :

([62]) C. Harries et G. H. Müller, *Ber.*, 1902, **35**, 966-971.
([63]) H. Haeussler et C. Brugger, *Ber.*, 1944, **77**, 152-158.
([64]) A. Lieben, *Monatsh. f. Chem.*, 1901, **22**, 289-314.
(*) Cette règle connaît malheureusement des exceptions.

« Le proton est toujours cédé par le carbone *le moins substitué* en α du carbonyle ([65]).

La prédiction de l'orientation des cétolisations mixtes est plus difficile ([9]).

« Dans la condensation d'un aldéhyde avec une cétone en milieu alcalin la structure de l'aldéhyde détermine l'orientation de la réaction.

S'il s'agit d'un aldéhyde à chaîne droite la règle de Lieben doit être appliquée à la cétone.

Avec un aldéhyde à chaîne ramifiée en α la condensation obéit à la règle de cétolisation de duplication. »

A cette époque le bien-fondé de ces propositions n'avait pu être vérifié que de façon fort approximative et grâce au perfectionnement des méthodes il apparut qu'il ne s'agissait en fait que de cas limites. Encouragé par M. le Professeur J.-E. Dubois nous avons alors repris dans son ensemble l'étude de l'orientation de la condensation cétolique mixte avec les aldéhydes linéaires.

Pendant que nous poursuivions nos expériences, d'autres essais effectués au laboratoire ont permis à Maroni ([66]) de vérifier que la condensation en milieu basique de la butanone avec l'éthanal conduit à un mélange de cétols isomères composé de 85 p. 100 de méthyl-3 pentanolone-4,2 et de 15 p. 100 d'hexanolone-5,3 ; de même Ney ([67]) est arrivé à un résultat analogue en remplaçant la potasse par une résine échangeuse d'ions basiques. De leur côté, Heilmann, Gaudemaris et Arnaud ([68]) ont fait réagir l'éthanal avec la butanone et la pentanone-2. Après déshydratation des cétols ils ont isolé à l'aide d'une colonne Podbielniak de 80 plateaux théoriques :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3 + CH_3CHO \rightarrow \begin{cases} 85 \text{ p. 100 de méthyl-3 penténone-3,2} \\ 15 \text{ p. 100 d'hexénone-4,3.} \end{cases}$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3 + CH_3CHO \rightarrow \begin{cases} 60 \text{ p. 100 d'éthyl-3 penténone-4,2} \\ 40 \text{ p. 100 d'hepténone-2,4.} \end{cases}$$

B. **Méthodes utilisées pour la séparation et la caractérisation des composés préparés.** — Nous avons pu disposer de colonnes à distiller à pouvoir séparateur élevé et l'analyse des produits a été facilitée par l'emploi de spectrophotomètres de conception moderne, ainsi que par la technique récente de chromatographie de partage en phase vapeur.

([65]) J.-E. Dubois, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 1506-1507.

([66]) F. Maroni, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebrück, 1955.

([67]) K. H. Ney, *Dipl. Ing. Chim.*, Sarrebrück, 1956.

([68]) R. Heilmann, G. de Gaudemaris et P. Arnaud, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1542 et *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 910.

1. ***Distillation fractionnée précise.*** — Les condensats cétoliques sont formés de corps pouvant donner lieu au phénomène d'association, leur séparation par distillation en est rendue plus difficile et il faut en général répéter plusieurs fois l'opération.

Nous avons construit une petite colonne automatique permettant le fractionnement de tels condensats lorsque les points d'ébullition de leurs constituants sont distants de 10° C au moins. Les caractéristiques de cette colonne sont les suivantes :

Diamètre intérieur de la colonne : 20 mm.
Hauteur de garnissage : 220 mm ;
Garnissage d'hélices « Fenske » en verre multispires de dimensions : 4×4 mm ;
Retenue dynamique : 2 cm^3 ;
Rapport de distillation : réglable entre 1/15 et 1/120 ;
Durée de prélèvement : réglable entre 1 et 26 secondes ;
Débit de distillat jusqu'à 25 cm^3/heure ;
Nombre de plateaux théoriques : environ 15 ;
Fractionnement possible à partir de 25 cm^3 de produit.

Les espèces chimiques isolées avec cet appareil ont une pureté acceptable après 4 ou 5 redistillations.

Pour la séparation de composés dont l'écart des points d'ébullition est inférieur à 10° C nous avions à notre disposition une colonne automatique d'une puissance de 80 plateaux théoriques, également mise au point au laboratoire ([69]).

Pour illustrer le pouvoir séparateur de l'appareil que nous avons construit, nous donnons ici les résultats de la première distillation d'un condensat formé par réaction entre l'hexanone-2 et l'éthanal :

Échantillon :	250 g ;	Piège :	13 g ;
Distillat :	225 g ;	Rapport de distillation :	1/20 ;
Résidu :	5 g ;	Débit du distillat :	env. 10 g/heure.

Durée de distillation 26 heures dont 3 pour la mise en équilibre de la colonne.

Cette condensation conduit à un mélange de deux cétols isomères. Après plusieurs redistillations on isole les composés :

Cétol « hexanone-2 + éthanal » (mélange de deux isomères).

Eb_5 : 88°-89° C ; n_D^{25} : 1,4360 ; d_4^{25} : 0,924. R_M : calc. : 40,68 ; tr. : 40,81.

$\lambda_{max}^{éthanol}$ 280,5 mμ ; ε : 36.

([69]) J.-E. Dubois et F. Becker, *Ann. Univ. Sarav.*, 1954, **3**, 3-12.

Fraction	Poids en g	P = 5 mm Hg	n_D^{25}	Test $FeCl_3$	Spectre éthanol λ_{max}	U.-V. ε	Observations
1	9	≤ 50	1,4212				Hexanone-2
2	2	50-53	1,4423				Mélange des
3	4	53-57	1,4428		225	8 100	deux cétones
4	3	57-62	1,4393				éthyléniques
5	4	62-68	1,4326				Fractions
6	4	68-72	1,4309				contenant de la
7	6	72-77	1,4292				β-méthoxy-
8	5	77-80	1,4311				cétone
9	2	80-85	1,4349				
10	7	85-87	1,4369	f. r.			Fractions
11	9	87-88	1,4371	f. r.	277	89	de cétol
12	10	88-88,5	1,4371	f r.			contenant
13	17	88-88,5	1,4371	f. r.	270-280	51	des traces de
14	8	88-88,5	1,4371	ff. r.			β-dicétone
15	23	88-89	1,4371	nég.			
16	20	88-89	1,4371	—	279	39	
17	8	88-89	1,4371	—			
18	16	88-89	1,4371	—			
19	29	88-89	1,4371	—	278,5	39	
20	12	88-89	1,4372	—			
21	15	88-88,5	1,4373	—	278	43	
22	12	88-89-88	1,4375	—			

f. = faible ; ff. = très faible ; r. = rouge.

Ce mélange ne peut être séparé par distillation. Par contre nous avons obtenu un de ses constituants, l'octanolone-2,4 par condensation en présence de chlorure d'isopropylmagnésium, dans ces conditions la cétolisation est sélective (3).

OCTANOLONE-2,4 : $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-C_4H_9$, $C_8H_{16}O_2$.

Eb_5 : 86°-87° C ; n_D^{25} : 1,4330 ; d_4^{25} : 0,916. R_M : calc. : 40,68 ; tr. : 40,92.

Par déshydratation du condensat cétolique basique on obtient deux cétones éthyléniques que l'on peut cette fois séparer par distillation sur une colonne de 80 plateaux théoriques.

PROPYL-3 PENTÉNONE-3,2 : $CH_3-CH=\underset{\underset{C_3H_7}{|}}{C}-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$, $C_8H_{14}O$.

Eb_{10} : 57°-57°5 C ; n_D^{25} : 1,4468 ; d_4^{25} : 0,860. R_M : calc. : 38,69 ; tr. : 39,19.

DNPH rouge F_{inst} : 120°-121° C ; $\lambda_{max}^{éthanol}$: 229 mμ ; ε : 11 600.

Hydrogénée en présence de nickel de Raney cette cétone se transforme en *éthyl-3 hexanone-2* : $C_8H_{16}O$.

Eb_{20} : 58°-59° C ; n_D^{25} : 1,4140 ; d_4^{25} : 0,819. R_M : calc. : 39,16 ; tr. : 39,12.

DNPH orange F_{inst} : 66°-67° C ; $\lambda_{max}^{éthanol}$: 284 mμ ; ε : 31,5.

Clarke et Riegel ([70]) trouvent pour cette cétone :

Eb_{761} : 157°5-158°5.

Octénone-2,4 : $CH_3 - CH = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_4H_9$, $C_8H_{14}O$.

Eb_{10} : 65°5-66° C ; n_D^{25} : 1,4415 ; d_4^{25} : 0,849. R_M : calc. : 38,69 ; tr. : 39,68.

DNPH rouge F_{inst} : 110°-111° C ; $\lambda_{max}^{éthanol}$: 221,5 mμ ; ε : 12 600.

L'hydrogénation de cette cétone conduit à l'*octanone-4* : $C_8H_{16}O$.

Eb_{20} : 63°-64° C ; n_D^{25} : 1,4120 ; d_4^{25} : 0,815. R_M : calc. : 39,16 ; tr. : 39,14.

DNPH orange F_{inst} : 36°-37° C ; $\lambda_{max}^{éthanol}$: 280 mμ ; ε : 23.

Nous avons préparé cette même cétone par synthèse en faisant réagir le bromure de butylmagnésium avec le propanal et en oxydant l'alcool formé.

Eb_{20} : 63°-65° C ; Eb_{12} : 54°-56° C ; n_D^{25} : 1,4122 ; d_4^{25} : 0,813. R_M : calc. : 39,16 ; tr. : 39,13.

DNPH F_{inst} : 36°-37° C, il n'y a pas de dépression du point de fusion lorsqu'on opère sur le mélange des deux DNPH.

Méthoxy-2 octanone-4 : $CH_3 - O - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_4H_9$, $C_9H_{18}O_2$.

Eb_5 : 70°-71° C ; n_D^{25} : 1,4215 ; d_4^{25} : 0,888. R_M : calc. : 45,42 ; tr. : 45,23.

2. ***Méthodes chimiques de caractérisation et de purification.*** — *a*) « Test au chlorure ferrique ». — Un taux de 0,01 p. 100 de β-dicétone peut déjà fausser le spectre d'absorption des cétols. Pour déceler une si petite quantité de composé dicarbonylé il faut opérer de la façon suivante ([66]) :

Dans un tube à essais de 5 mm de diamètre, rempli à moitié d'une solution hydroalcoolique de chlorure ferrique à 0,03 p. 100 (solution commerciale aqueuse à 30 p. 100 diluée de 1 000 fois son volume d'alcool), on fait tomber 2 ou 3 gouttes du corps à analyser. Dès que le contenu en β-dicétone atteint 0,01 p. 100 il se forme une coloration rouge ou violette selon la structure de la dicétone.

([70]) Clarke et Riegel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, **34**, 679.

b) **Élimination des traces de β-dicétone.** — Ce composé se retrouve en trop petite quantité pour être éliminé sous forme de dérivé cuivrique ou par distillation. On arrive au but proposé en agitant l'échantillon à purifier, additionné de son volume d'éther de pétrole, avec un excès de solution hydroalcoolique de perchlorure de fer à 10 p. 100. Après décantation le dérivé ferrique se rassemble dans la couche inférieure hydroalcoolique, tandis que le cétol reste en solution dans l'éther de pétrole.

c) **« Test à l'iodoforme ».** — Nous l'avons peu utilisé, car beaucoup de méthylcétones supérieures donnent une réaction négative ; il n'est pas possible, dans ces conditions, d'attribuer une signification à l'absence d'iodoforme.

d) **Dérivés caractéristiques.** — On ne peut pas les obtenir en général à partir des cétols, car ceux-ci sont trop sensibles au *p*H du milieu. Ils se déshydratent ou se coupent, conduisant ainsi à la formation des dérivés caractéristiques des cétones αβ-éthyléniques ou des cétones et des aldéhydes de départ, ou encore à un mélange de ces trois dérivés à la fois. Nous avons préparé en particulier des dinitro-2,4 phénylhydrazones (DNPH) et des semicarbazones (SC) ; leurs points de fusion instantanée ont été déterminés au bloc Maquenne ou au banc chauffant Kofler.

e) **Synthèses et preuve de structure.** — En règle générale nous avons transformé les cétols en cétones αβ-éthyléniques par distillation lente en présence d'acide oxalique (1 g p. 100 g de cétol). A partir de ces dernières nous avons préparé les cétones saturées correspondantes par hydrogénation sous pression en présence de nickel de Raney comme catalyseur. Ces mêmes cétones ont ensuite été préparées par d'autres méthodes de synthèse et les deux corps supposés identiques ont été comparés tant du point de vue de leurs constantes physiques, que de leurs spectres ultraviolet et infrarouge et de leurs dérivés cristallisés.

f) **Alcoxycétones.** — Bien que nous eussions pu éviter la formation de ces composés en travaillant avec une solution de potasse dans l'isopropanol (cf. chap. premier, B, 3), nous avons préféré conserver la solution méthylalcoolique de catalyseur pour tous nos essais. En effet, la présence de méthoxycétone dans le condensat indique nécessairement qu'il y a eu formation du moins partielle de cétol de structure :

$$\begin{array}{l} R-C-CH_2-CH-R'. \\ \quad\| \qquad\quad | \\ \quad O \qquad\quad OH \end{array}$$

On obtient ainsi rapidement un renseignement sur l'orientation de la réaction dès la première distillation fractionnée du condensat.

Tableau VII

Composé		Éthanol λ_{max}	ε
	β-cétols.		
$C_4H_8O_2$	Butanolone-1,3	276	19
$C_5H_{10}O_2$	Pentanolone-4,2	277,5	24
	Méthyl-2 butanolone-1,3	279,5	24
$C_6H_{12}O_2$	Hexanolone-5,3	277	26
	Méthyl-3 pentanolone-4,2	282	27
	Méthyl-2 pentanolone-1,3	281	27
	Ethyl-2 butanolone-1,3	282	27
$C_7H_{14}O_2$	Heptanolone-2,4	280	28
	Méthyl-2 hexanolone-5,3	283	32
	Méthyl-4 hexanolone-5,3	282	32
	Propyl-3 butanolone-1,3	282,5	27
	Diméthyl-3,3 pentanolone-4,2	282	28
$C_8H_{16}O_2$	Méthyl-4 heptanolone-5,3	281	35
	Méthyl-6 heptanolone-2,4	281,5	32
$C_9H_{18}O_2$	Méthyl-4 octanolone-5,3	281,5	(39)
	Diméthyl-6,6 heptanolone-2,4	286,5	36
$C_{10}H_{20}O_2$	Méthyl-4 nonanolone-5,3	282	38
$C_{11}H_{22}O_2$	Méthyl-4 décanolone-5-3	282	39
$C_{12}H_{24}O_2$	Méthyl-4 undécanolone-5,3	281,5	41
	Cétones αβ-éthyléniques.		
C_4H_6O	Buténone-1,3	209	11 000
C_5H_8O	Penténone-3,2	219-220	12 800-14 000
$C_6H_{10}O$	Hexénone-3,2	222,5	13 000
	Méthyl-3 penténone-3,2	229	12 500
$C_7H_{12}O$	Méthyl-2 hexénone-4,3	223,5	11 000
	Méthyl-4 hexénone-4,3	229	12 000
	Ethyl-3 penténone-3,2	229	11 400–12 000
$C_8H_{14}O$	Octénone-2,4	221	12 600
	Métóyl-4 hepténone-4,3	230	12 100
	Méthyl-6 hepténone-2,4	223,5	12 200
	Propyl-3 penténone-3-2	229	11 600
$C_9H_{16}O$	Méthyl-4 octénone-5-3	230,5	12 200
	Diméthyl-6,6 hepténone-2,4	224	11 700
$C_{10}H_{18}O$	Méthyl-4 nonénone-4,3	231	12 700
$C_{12}H_{20}O$	Méthyl-4 décénone-4,3	231	13 100
$C_{12}H_{22}O$	Méthyl-4 undécénone-4,3	231	13 200
	Cétones saturées.		
C_3H_6O	Acétone	272	15,5
C_4H_8O	Butanone	273,5	17,5
$C_5H_{10}O$	Pentanone-2	276	20
	Pentanone-3	275	20
	Méthyl-3 butanone-2	279,5	21
$C_6H_{12}O$	Hexanone-2	275,5	20,5
	Méthyl-4 pentanone-2	278,5	21
$C_7H_{14}O$	Heptanone-3	277,5	22
	Méthyl-4 hexanone-3	282,5	29,5
	Diméthyl-3,3 pentanone-2	284,5	25
	Diméthyl-4,4 pentanone-2	284	24
	Méthyl-2 hexanone-3	283	27
$C_8H_{16}O$	Octanone-4	280	23
	Méthyl-2 heptanone-4	282	25
	Méthyl-4 heptanone-3	282,5	31,5
	Ethyl-3 hexanone-2	284	31
$C_9H_{18}O$	Méthyl-2 octanone-4	282,5	26
	Méthyl-4 octanone-3	282,5	32
	Diméthyl-2,2 heptanone-4	287	28,5
	Méthyl-3 octanone-4	284,5	32
$C_{10}H_{20}O$	Méthyl-2 nonanone-4	282	27,5
	Méthyl-4 nonanone-3	282,5	33,5
$C_{11}H_{22}O$	Méthyl-4 décanone-3	282	34
$C_{12}H_{24}O$	Méthyl-4 undécanone-3	282,5	34,5

3. ***Méthodes physico-chimiques d'analyse.*** — *a*) **Spectres d'absorption dans l'ultraviolet.** — Les β-cétols, les β-alcoxycétones et les cétones saturées de même structure présentent un maximum d'absorption dans l'ultraviolet sensiblement à la même longueur d'onde. Pour les cétones saturées la position exacte de ce maximum peut être calculée à l'aide d'un système d'incréments mis au point au laboratoire ([71]) ([72]) ([73]) ([74]).

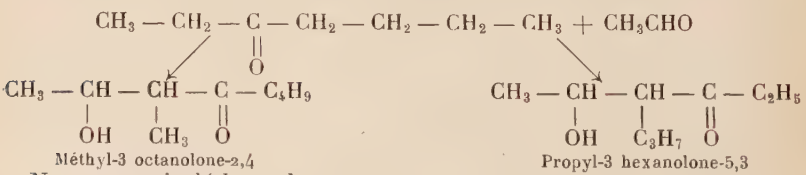
En ce qui concerne les cétones αβ-éthyléniques, Woodward ([75]) a défini la position des bandes de conjugaison en fonction de la structure des cétones.

Les mesures du maximum d'absorption et du coefficient d'extinction moléculaire des différentes fractions de distillation nous ont permis de déceler rapidement les impuretés qu'elles contiennent, grâce à ces systèmes d'incréments. Nous avions à notre disposition un spectrophotomètre ultraviolet UNICAM SP 500. Toutes les mesures ont été effectuées sur des solutions des composés dans l'éthanol absolu. Nous avons rassemblé dans le tableau VII les valeurs relatives aux corps purs.

b) **Spectres d'absorption infrarouge.** — Nous n'avons pu utiliser cette technique de façon aussi systématique que l'analyse spectrophotométrique ultraviolette. Elle nous a néanmoins rendu de grands services au cours de la détermination de la structure des cétols préparés. Dans ce but nous avons comparé les spectres infrarouges de deux échantillons de cétone saturée, obtenus respectivement à partir du cétol et par synthèse directe. L'appareil à notre disposition était un spectrophotomètre infrarouge Leitz équipé d'un prisme de chlorure de sodium.

Voici à titre d'exemple l'identification du produit de la condensation de l'heptanone-3 avec l'éthanal (fig. 5).

Cette réaction peut conduire en principe à deux cétols isomères dont aucun n'a encore été décrit à notre connaissance :



Nous avons isolé la seule :

([71]) P. Maroni et J.-E. Dubois, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 402-403.

([72]) P. Maroni et J.-E. Dubois, Colloque n° 56 du C.N.R.S. « L'Hydroxycarbonylation », cf. *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 126-131.

([73]) P. Maroni et J.-E. Dubois, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 138-141.

([74]) P. Maroni, *Thèse Sciences Paris*, 1958 et *Ann. Chim.*, 1957, 757.

([75]) R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 1123 et 1942, **64**, 76.

MÉTHYL-3 OCTANOLONE-2,4 : $CH_3 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - C_4H_9$, $C_9H_{18}O_2$.

Eb_5 : 89°-90° C ; n_D^{25} : 1,4340 ; d_D^{25} : 0,906. R_M : calc. : 45,30 ; tr. : 45,48.

Par déshydratation ce cétol se transforme avec un rendement de 85 p. 100 en :

MÉTHYL-4 OCTÉNONE-3 : $CH_3 - CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - C_4H_9$, $C_9H_{16}O$.

Eb_{10} : 66°-67° C ; n_D^{25} : 1,4510 ; d_4^{25} : 0,865. R_M : calc. : 43,31 ; tr. : 43,65.
DNPH écailles rouges F_{inst} : 108°-109° C.
L'hydrogénation sous pression conduit à la :

(1) MÉTHYL-3 OCTANONE-4 : $CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{O}{||}}{C} - C_4H_9$, $C_9H_{18}O$.

Eb_{10} : 58°-58°5 C ; n_D^{25} ; 1,4170 ; d_4^{25} : 0,820. R_M : calc. : 43,77 ; tr. : 43,62.
SC F_{inst} : 88°-89° C. Vavon et Ivanoff indiquent le même point de fusion ([76]).

Nous avons réalisé d'autre part la synthèse de cette même cétone saturée en faisant réagir le bromure de sec. butylmagnésium avec le valéral et en oxydant l'alcool qui s'est formé.

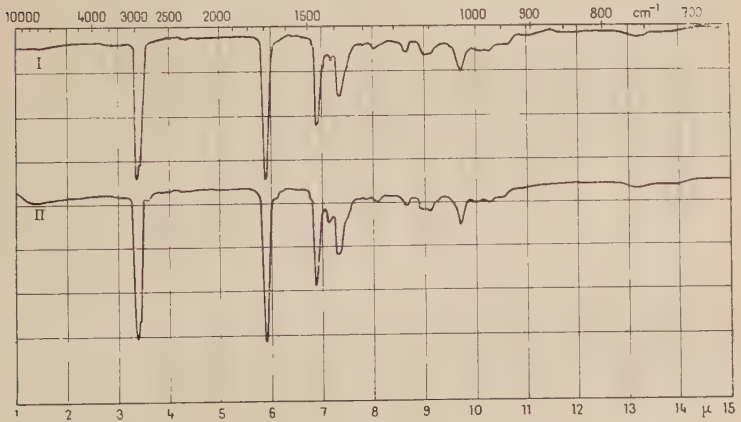


Fig. 5.

([76]) G. VAVON et D. IVANOFF, *C. R. Acad. Sci.*, 1923, **177**, 454.

(II) Méthyl-3 octanone-4 obtenue par synthèse directe :

Eb_{10} : 58°-59° C ; n_D^{25} : 1,4170 ; d_4^{25} : 0,820. R_M : calc. : 43,77 ; tr. : 43,62.

SC F_{inst} : 88°-90° C.

La comparaison des spectres infrarouges des deux cétones saturées I et II (fig. 5) fait apparaître la parfaite concordance de *toutes* les bandes pour la région de 1 à 15 μ.

c) **Chromatographie de partage en phase vapeur.** — L'appareil qui a servi à nos mesures était un « Vapor Phase Chromatograph Mark II » de Griffin et George. Son détecteur est formé par deux cellules « catharo-

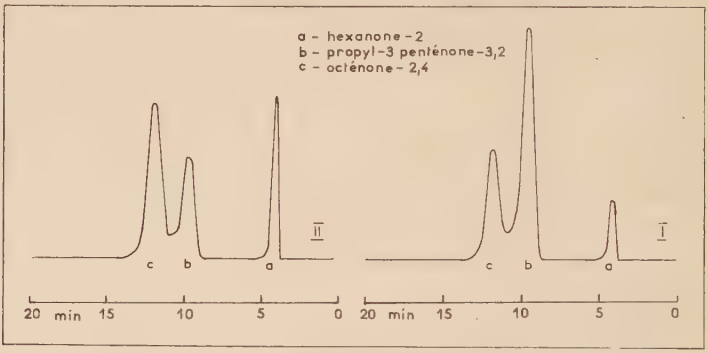


Fig. 6.

mètre » servant à déterminer la variation de la conductibilité thermique du gaz vecteur. Ces détecteurs sont insérés dans deux branches adjacentes d'un pont de Wheatstone relié à un enregistreur à plume.

Dans nos essais la colonne chromatographique était garnie de celite 545 mélangée à 40 p. 100 de son poids de phtalate de dinonyle faisant office de phase stationnaire. Nous avons choisi l'azote comme gaz vecteur jouant le rôle d'éluant.

On enregistre une succession de bandes ou « pics » dont la surface est proportionnelle à la quantité de chacun des constituants du mélange à analyser. Dans l'exemple que nous donnons ici (fig. 6) le rapport des deux cétones éthyléniques propyl-3 penténone-3,2/octénone-2,4 est de 68/32 pour le chromatogramme I et de 41/59 pour le chromatogramme II.

La technique de chromatographie de partage en phase vapeur nous a été d'une très grande utilité dans l'étude des condensats contenant deux cétols isomères, étude que nous n'aurions pu mener à bien sans son

secours. Son intérêt réside dans la simplicité de la méthode, dans la rapidité des mesures, la précision des résultats et la faible quantité de produit nécessaire.

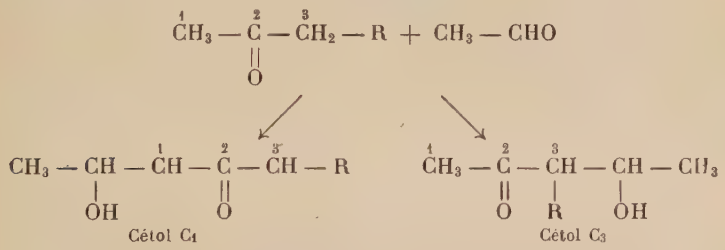
C. **Étude de l'orientation de la cétolisation.** — L'ensemble de ces méthodes d'investigation nous a permis de déterminer la composition des produits de la condensation de l'éthanal avec les méthylcétones suivantes :

pentanone-2 ; méthyl-3 butanone-2 ; hexanone-2 ; méthyl-4 pentanone-2 et diméthyl-4,4 pentanone-2.

Pour alléger notre exposé nous désignons les cétols isomères de la façon suivante :

Cétol C_1 : isomère formé à partir du groupe méthyle de la cétone associante.

Cétol C_3 : isomère formé à partir du groupe méthylène ou du groupe méthylidène de la cétone associante :



Tous les cétols C_3 sont des pentanolones-4,2 substituées en 3. Le carbone central de la fonction complexe β-hydroxycarbonylique de ces cétols est substitué par le radical R de la méthylcétone du départ :

$$R - CH_2 - CO - CH_3,$$

alors que ce même radical est rejeté en bout de chaîne dans les cétols C_1.

1. ***Condensations donnant lieu à la formation d'un seul cétol.*** — Nous avons observé la formation d'un seul cétol dans la réaction de la méthyl-4 pentanone-2, de la diméthyl-4,4 pentanone-2 et de l'heptanone-3 avec l'éthanal.

a) **Méthyl-4 pentanone-2.** — Nous avons décrit la condensation de cette cétone avec l'éthanal (ainsi qu'avec le propanal et le butanal) dans un article antérieur ([26]), il se forme le seul cétol C_1.

b) **Diméthyl-4,4 pentanone-2.** — La structure de la diméthyl-6,6 heptanolone-2,4 obtenue (cétol C_4) :

$$(CH_3)_3 \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + CH_3 - CHO \rightarrow (CH_3)_3 \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$$

a été déterminée ([77]) :

— par formation de la cétone saturée correspondante et en préparant à partir de cette dernière un alcool tertiaire dont nous avons réalisé par ailleurs la synthèse ;

$$(CH_3)_3 \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C_3H_7 + CH_3 - MgI \rightarrow (CH_3)_3 \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - C_3H_7$$

$$(CH_3)_3 \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3 + C_3H_7 - MgBr \rightarrow (CH_3)_3 \equiv C - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}} - C_3H_7$$

— en examinant les caractéristiques spectrales de la cétone éthylénique et de la cétone saturée isolées aux différents stades de la transformation du cétol.

La structure ainsi établie pour ce composé est en contradiction avec celle proposée par Mosher et Cox ([78]) qui lui attribuent le squelette de la tertiobutyl-3 pentanolone-4,2 (cétol C_3) $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \underset{\underset{C \equiv (CH_3)_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_3$.

En reproduisant les essais des auteurs précédents, nous avons pu montrer ([79]) que leur technique de condensation conduit en fait à la diméthyl-6,6 heptanolone-2,4 et à une quantité importante de méthoxy-2 diméthyl-6,6 heptanone-4, composé dont les chercheurs américains n'avaient pas relevé la présence.

Indépendamment de notre travail et en s'appuyant sur d'autres preuves de structure, Hickinbottom et ses collaborateurs ([80]) sont arrivés à des conclusions identiques aux nôtres.

c) **Heptanone-3.** — Il se forme la méthyl-3 octanolone-2,4. Nous avons donné les constantes physiques de ce composé et de ses dérivés au paragraphe précédent (chap. III, B, 3, *b*).

([77]) J.-E. Dubois et R. Luft, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 1540-1542.
([78]) W. A. Mosher et J. C. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3701-3704.
([79]) R. Luft, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 181-184.
([80]) M. F. Ansell, W. J. Hancok et W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, 1956, 911-917 et *Chem. and Ind.*, 1955, 1483.

2. *Condensations donnant lieu à la formation de deux cétols.* — La cétolisation mixte de l'éthanal avec la :

butanone ; méthyl-3 butanone-2 ; pentanone-2 et hexanone-2

a lieu avec formation simultanée des deux cétols isomères dont nous avons déterminé les proportions en nous aidant dans certains cas de la technique de chromatographie de partage en phase vapeur.

Mais, les molécules de cétol donnant lieu au phénomène d'association, les pics chromatographiques ne peuvent être séparés suffisamment. Aussi avons-nous dû mettre au point une technique de mesure indirecte qui nous a permis la détermination approximative des pourcentages des isomères cétoliques dans le condensat. Dans ce but on établit d'abord le chromatogramme du mélange de cétols pour mesurer sa teneur en cétone de départ. Le condensat est alors soumis à déshydratation et analysé une nouvelle fois, ce qui permet de déterminer le taux de coupure et les proportions des deux cétones éthyléniques. Ce taux de coupure est pratiquement nul pour les cétols C_4 et voisin de 10 p. 100 pour les cétols C_3 étudiés.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats de l'analyse chromatographique de deux condensats de l'hexanone-2 avec l'éthanal contenant les deux cétols isomères en proportions différentes (cf. fig. 6), ainsi que le résultat relatif à la déshydratation de l'octanolone-2,4 pure.

Échantillon	Proportions des α-énones en p. 100		Taux de coupure
	Propyl-3 penténone-2,4	Octénone-2,4	
1	68	32	6,6 p. 100
2	41	59	4,3 »
3	0	100	0,2 »

La méthode chromatographique n'est pas applicable lorsqu'on veut déterminer les proportions des cétols isomères formés au cours de la condensation de la méthyl-3 butanone-2 avec l'éthanal. Le cétol C_3 ne se déshydrate pas, mais donne lieu à la réaction de coupure dans des proportions notables. Fort heureusement il est possible de séparer ce condensat en ses deux cétols par distillation ([74]).

a) **Proportions des cétols isomères.** — Nous avons déterminé ces proportions à partir des condensats obtenus dans les conditions du rendement maximum (tableau VIII).

Les rendements partiels des deux cétols isomères varient fortement avec la concentration en potasse, les proportions des cétols peuvent même s'inverser pour deux valeurs $[KOH]_{opt}$ d'une cétone donnée. Le rapport de formation est en faveur du cétol C_1 lorsque la quantité de catalyseur est élevée.

Tableau VIII

Cétone de départ et $[KOH]_{opt}$ en g	Proportions en p. 100		Rendement global en p. 100	Rendement partiel en p. 100	
	C_1	C_3		C_1	C_3
Butanone. 0,36	13,5	86,5	82	11	71
Pentanone-2 . . . . { 0,49	47	53	82	38,5	43,5
{ 0,64	61,5	38,5	83	51	32
Méthyl-3 butanone-2 . 0,59	40	60	72	28,5	43,5
Hexanone-2 . . . . { 0,72	33	67	68	22,5	45,5
{ 1,51	60	40	65	39	26

b) **Orientation en fonction de la concentration en potasse.** — Pour obtenir des indications plus précises sur la variation des proportions des deux cétols isomères avec la quantité de catalyseur, nous avons étudié en détail la condensation de la pentanone-2 avec l'éthanal à l'aide de la chromatographie de partage en phase vapeur.

Conditions de travail :
Longueur de colonne : 220 cm, ∅ 0,7 cm.
Garnissage : célite 545 + 40 p. 100 en poids de phtalate de dinonyle.
Densité de garnissage : 0,45.
Température de travail : 139° C.
Débit d'azote : 1,6 l/h.
Pression entrée colonne : 680 mm.
Pression sortie colonne : 485 mm.
Perte de charge : 195 mm.
Temps de rétention corrigé :
C_3 = éthyl-3 penténone-3,2 : 22 minutes 24 secondes.
C_1 = hepténone-2,4 : 24 minutes 48 secondes.
Vitesse de déroulement du papier : 5 mm par minute.

KOH en g/100 g cétone	Proportions en p. 100		Rendement global en p. 100	Rendement partiel en p. 100	
	C_1	C_3		C_1	C_3
0,20	39,4	60,6	56	22,1	33,9
0,40	42,3	57,7	76	32,2	43,8
0,50	47,2	52,8	82	38,7	43,3
0,55	51,5	48,5	78	40,2	37,8
0,60	58,2	41,8	80	46,5	33,5
0,65	61,8	38,2	83	51,3	31,7
0,70	63,1	36,9	75	47,3	27,7
0,75	65,0	35,0	69	44,8	24,2
1,00	70,6	29,4	60	42,4	17,6

Lorsqu'on compare entre elles les courbes de rendement global et partiel (fig. 7), on constate que :

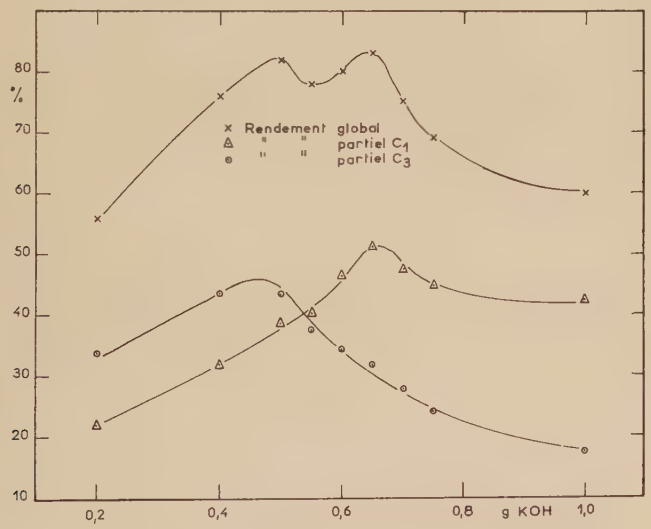


Fig. 7.

— le maximum du rendement global est atteint pour $[KOH]_{opt} = 0,49$ et 0,64 à 0,65 ;

— le maximum du rendement en cétol C_3 correspond à $[KOH]_{opt} = 0,45$ à 0,47 et celui du rendement en cétol C_1 à $[KOH]_{opt} = 0,65$ à 0,67 ;

c'est-à-dire que ces différents maximums ne coïncident que de façon approchée.

Il en résulte que lorsqu'une cétone conduit à deux cétols mixtes isomères les valeurs $[KOH]_{opt}$ déterminées précédemment (chap. II, 2, tableau III) n'ont pas de signification rigoureuse. Elles sont intéressantes du point de vue pratique, car elles conduisent à un rendement maximum en condensat, mais elles ne provoquent pas nécessairement la formation de l'un des cétols isomères avec le meilleur rendement possible.

3. ***Influence de la durée de contact des réactifs sur l'orientation.*** — *a*) **Évolution d'un condensat en contact prolongé avec la potasse.** — Alors que pour tous les essais précédents nous avions limité la durée de contact des réactifs à 3,30 h environ, nous avons cherché ici à connaître l'évolution d'un condensat laissé au contact du catalyseur pendant un temps très long.

Dans ce but nous avons effectué la condensation proprement dite en l'espace de 90 minutes avec une quantité de catalyseur égale à 1 g KOH pour 100 g de cétone. Le brassage de la masse réactionnelle a été entretenu pendant plus de 24 heures et nous avons prélevé à des instants t variables, mesurés à partir du début de l'introduction de l'aldéhyde, des échantillons que nous avons soumis à l'analyse chromatographique après neutralisation et déshydratation.

Conditions de travail :
Température de travail : 136° C.
Pression entrée colonne : 666 mm.
Pression sortie colonne : 424 mm.
Perte de charge : 232 mm.
Temps de rétention corrigé :
Ethyl-3 penténone-3,2 C_3 = : 11 minutes 36 secondes.
Hepténone-2,4 C_1 = : 14 minutes.
Les autres conditions sont les mêmes que précédemment.

N°	Temps en minutes	Proportions		Rendement en p. 100		
		C_1	C_3	Global	Partiel C_1	Partiel C_3
1	105	67,9	32,1	58	39,4	18,6
2	135	72,7	27,3	59	42,9	16,1
3	170	75,8	24,2	60,5	45,9	14,6
4	210	79,5	20,5	61,5	48,8	12,7
5	270	82,4	17,6	62	51,1	10,9
6	330	84,3	15,7	61	51,5	9,5
7	390	85,8	14,2	60,5	51,8	8,6
8	450	86,2	15,8	60	51,7	8,3
9	1 200	87,4	12,6	57	49,8	7,2
10	1 440	87,7	12,3	56	49,1	6,9
11	1 680	87,8	12,2	55	48,3	6,7

Le rendement global croît tout d'abord (fig. 8); l'éthanal présent dans le milieu réactionnel semble consommé entièrement après 270 minutes environ. A partir de ce moment le rendement commence à baisser.

Dès le début de nos mesures la proportion de cétol C_3 et son rendement partiel diminuent; par contre, la quantité de cétol C_1 augmente pendant 400 minutes environ, puis diminue lentement. Il en résulte que le condensat s'enrichit de plus en plus en cétol C_1.

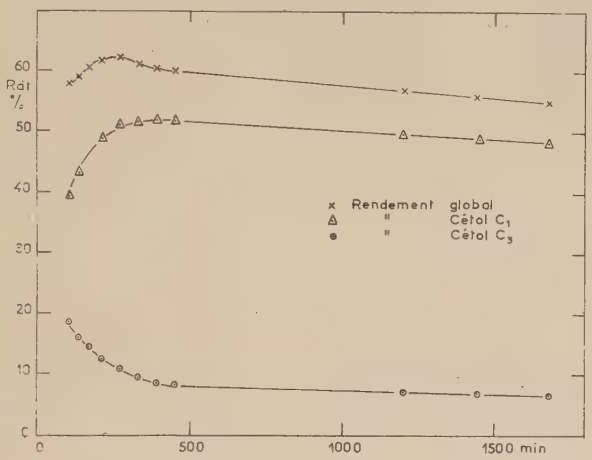


Fig. 8.

b) **Essai d'isomérisation d'un cétol pur.** — En dernier lieu nous avons voulu vérifier si un cétol était susceptible de s'isomériser dans les conditions de nos expériences.

A cet effet, nous avons mélangé 1 mole de diméthyl-3,3 pentanolone-4,2 pure avec 6 moles de méthyl-3 butanone-2, ajouté 0,6 g de potasse pour 100 g de cétone et soumis ce mélange à un brassage intense pendant 24 heures. Après neutralisation et élimination de l'excès de cétone, nous avons déshydraté le condensat. Seule la méthyl-2 hexanolone-5,3 éventuellement formée peut se déshydrater, le cétol initial se coupe en grande partie. Nous avons alors déterminé le pourcentage d'isomérisation de deux façons :

par analyse chromatographique : $8{,}1 \pm 0{,}1$ p. 100 d'isomérisation ;

par analyse spectrale ultraviolette : $8{,}0 \pm 0{,}2$ p. 100 d'isomérisation.

La concordance des résultats est satisfaisante.

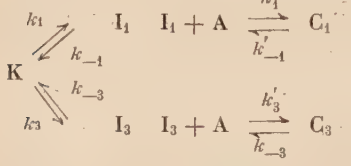
CHAPITRE IV

Essai d'interprétation.

Les expériences décrites au cours de ce travail, et en particulier celles relatives à la condensation de la pentanone-2 avec l'éthanal (étudiées en détail au chapitre III, C, 3 *a* et *b*), font apparaître la complexité du problème de l'orientation de la cétolisation mixte. Nous avons constaté que la réaction conduit le plus souvent à un mélange des deux cétols isomères en proportions variables suivant le temps de réaction et la concentration en catalyseur.

Nous avons tenté d'interpréter les phénomènes observés à l'aide d'un schéma réactionnel qui fait intervenir les vitesses de formation et de coupure des cétols. La détermination exacte de ces vitesses nécessiterait une étude cinétique précise pour laquelle il n'existe actuellement aucune base théorique et qui sortirait du cadre de notre travail. C'est pourquoi nous avons pu seulement envisager le problème d'un point de vue qualitatif.

1. **Schéma réactionnel.** — La cétolisation mixte d'une cétone dissymétrique conduit en principe à deux cétols isomères : les cétols C_1 et C_3 dans le cas d'une méthylcétone :



Avec :
A = aldéhyde.
C = cétol.
I = ion cétonique.
K = cétone.
k = pseudo-constante de vitesse ou constante catalytique (*).

On admet en général que « l'étape d'ionisation de la cétone est lente et que l'addition consécutive de l'ion carbéniate-énolate sur l'aldéhyde est rapide » ([15]). C'est donc la vitesse d'ionisation qui détermine la vitesse globale, du moins au début de la réaction.

Le rapport k_1/k_3 *fixe les proportions* dans lesquelles I_1 et I_3 se forment, et par conséquent celles *des cétols à l'origine*. On peut définir ainsi un « rapport cinétique » de formation des cétols en début d'expérience :

$$\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{cin} = \frac{k_1}{k_3}.$$

(*) Pour cette étude qualitative nous avons négligé la variation de la concentration en catalyseur : $k = b[OH^-]$ où b = C^te de vitesse.

Des mesures de vitesse relative d'ionisation, effectuées pour un certain nombre de méthylcétones ([81]), font apparaître l'inégalité k_1/k_3.

En fait, le rapport cinétique n'exprime pas les proportions des cétols formés à l'équilibre où ces derniers se trouvent dans un « rapport thermodynamique » déterminé par l'ensemble des constantes de vitesse :

$$\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{\text{thermo}} = \frac{\dfrac{k_1}{k_3}\cdot\dfrac{k'_1}{k'_3}}{\dfrac{k_{-1}}{k_{-3}}\cdot\dfrac{k'_{-1}}{k'_{-3}}}.$$

D'après des observations effectuées sur la cinétique de coupure de β-cétols tertiaires ([82]) ([83]) il semble que le rapport k'_{-1}/k'_{-3} exerce une action prépondérante sur la valeur de l'équilibre, il peut varier fortement avec la structure des composés formés.

Pour interpréter l'ensemble de la réaction nous sommes amenés à distinguer deux périodes en tenant compte des conditions expérimentales :

— introduction de l'aldéhyde ;
— évolution ultérieure.

Durant la première il y a apport continu d'aldéhyde. Suivant la vitesse d'introduction de celui-ci, la réaction peut atteindre un stade plus ou moins proche de l'état d'équilibre, bien que la formation du cétol C_3 soit initialement la plus importante. A la fin de cette première période la valeur du rapport $([C_1]/[C_3])_{\text{obs}}$ qui dépend en outre des différentes constantes de vitesse, c'est-à-dire de la structure de la cétone et des cétols isomères, se trouve comprise entre celle de $\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{\text{cin}}$ et celle de $\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{\text{thermo}}$.

La deuxième période correspond éventuellement à une phase de réarrangement, le rapport $[C_1]/[C_3]$ tendant vers la valeur « thermodynamique » par déplacement d'équilibre et transformation réciproque des cétols l'un dans l'autre.

Le rendement global maximum n'est pas nécessairement atteint au bout de la première période, comme le montre l'exemple de la condensation de la pentanone-2 (chap. III, C, 3 *b* (fig. 8).

Les considérations précédentes correspondent à un schéma simplifié ; dans la réalité il faut tenir compte des réactions secondaires entraînant

---

([81]) H. M. E. Cardwell et A. E. H. Kilner, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2430-2440.
([82]) J.-E. Dubois et M. R. F. Ashworth, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 716-718.
([83]) M. R. F. Ashworth et J.-E. Dubois, Colloque n° 56 du C.N.R.S. « L'hydroxycarbonylation », cf. *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 147-150.

des pertes, surtout aux dépens du cétol qui se forme le plus lentement. Les réactions secondaires continuent à se produire même lorsque l'équilibre des cétols est atteint et déterminent par conséquent une chute lente et continue des rendements en cétol. En définitive chacune des courbes de rendement partiel en cétol présente un maximum, celui du cétol C_3 est atteint le premier.

2. **Influence des constantes de vitesse.** — Le rapport $\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{\text{thermo}}$ dépendant essentiellement de la quantité k'_{-1}/k'_{-3}, le résultat final de la condensation cétolique peut être très différent suivant les cétones.

Par exemple, pour $k'_{-3} \gg k'_{-1}$, le rapport $\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{\text{thermo}}$ sera grand, alors que $\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{\text{cin}}$ est inférieur à 1. Le rapport $\left(\frac{[C_1]}{[C_3]}\right)_{\text{thermo}}$ peut prendre toutes les valeurs possibles en fonction des différentes constantes de vitesse.

3. **Influence de la structure des cétones.** — D'après les constatations expérimentales il semble d'une part que l'ion I_3 des méthylcétones se forme plus vite que l'ion I_1, d'autre part que le cétol C_3 se coupe en général plus facilement que son isomère.

Ces phénomènes peuvent s'expliquer au moins en partie par l'intervention de l'effet d'hyperconjugaison qui stabilise certains ions carbéniate-énolate, contribuant ainsi indirectement à l'orientation de la réaction.

Dans cette perspective on peut dire que dans les méthylcétones :

— une pseudo-résonance du groupe acétyle préexiste dans la molécule $H_3 \equiv C - \underset{\underset{R}{|}}{C} = O$, de sorte que $-CH_3$ aura peu tendance à céder un proton ;

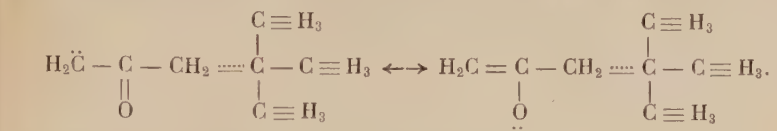
— le système résonnant s'accroît encore lorsqu'on passe à l'ion carbéniate-énolate I_3 :

$$H_3 \equiv C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - \ddot{C}H - R \longleftrightarrow H_3 \equiv C - \underset{\underset{\ddot{O}}{|}}{C} = CH - R ;$$

— par contre il n'y a pas élargissement du domaine de résonance au cours de la formation de l'ion I_1 :

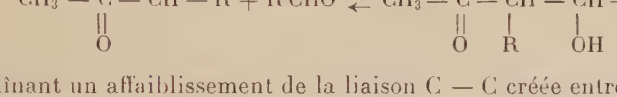
$$H_3 \equiv C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - R \rightleftarrows H_2C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - R \longleftrightarrow H_2C = \underset{\underset{\ddot{O}}{\|}}{C} - CH_2 - R + H^+$$

sauf lorsque R présente une structure favorable, ce qui est le cas quand le carbone en β du carbonyle porte deux ou trois groupes méthyle :



En effet, dans la cétolisation de la méthyl-4 pentanone-2 et de la diméthyl-4,4, pentanone-2, qui sont des cétones du type envisagé, nous n'avons réussi à isoler que le cétol C_4.

La stabilité relativement faible du cétol C_3 des méthylcétones peut provenir de la présence d'un groupe R sur le carbone central de la fonction complexe β-hydroxycarbonylique :



entraînant un affaiblissement de la liaison C — C créée entre la cétone et l'aldéhyde au moment de la condensation.

Une discussion détaillée de tous ces problèmes serait prématurée. Cependant, le schéma réactionnel ébauché ici a l'avantage d'expliquer un certain nombre de nos résultats qui, à première vue, paraissaient difficiles à relier entre eux. Il met en évidence la nécessité de compléter par de nouvelles séries de mesures les résultats obtenus, avant qu'il ne soit possible de donner une corrélation précise entre l'orientation et la structure des réactifs.

Toutefois nous pouvons remarquer dès maintenant, que :

— lorsque les rapports $\left(\frac{[C_4]}{[C_3]}\right)_{cin}$ et $\left(\frac{[C_4]}{[C_3]}\right)_{thermo}$ sont assez différents et que l'équilibre s'établit lentement, on peut, en agissant sur la concentration en catalyseur et la durée de la réaction, contrôler dans une certaine mesure les proportions des cétols formés ;

— par contre, quand l'équilibre est atteint très rapidement ou que les rapports $\left(\frac{[C_4]}{[C_3]}\right)_{cin}$ $\left(\frac{[C_4]}{[C_3]}\right)_{thermo}$ sont très voisins, ce contrôle n'est plus possible.

CONCLUSIONS

De l'ensemble des résultats que nous venons d'exposer nous avons pu dégager un certain nombre de données nouvelles concernant la technique, l'orientation et l'interprétation de la condensation nucléophile des cétones aliphatiques avec les aldéhydes linéaires, réalisée en milieu basique anhydre et homogène.

Du point de vue purement expérimental nous avons établi les conditions les plus favorables de cétolisation mixte. Celle-ci se fait avec un rendement maximum pour une concentration déterminée de catalyseur : $[KOH]_{opt}$, indépendante de la nature de l'aldéhyde, mais variant avec la structure de la cétone.

Lorsque la condensation conduit à un seul cétol mixte, on trouve une valeur unique de $[KOH]_{opt}$. Le rendement atteint est plus ou moins élevé suivant que la chaîne de la molécule associée comporte un nombre pair ou impair d'atomes de carbone. Nous avons expliqué ce résultat par l'intervention des propriétés hyperconjugantes du groupe alcoyle de l'aldéhyde.

Si la condensation fournit les deux β-cétols isomères théoriquement prévisibles, on trouve en général deux valeurs $[KOH]_{opt}$. Cependant, les courbes du rendement en fonction de la concentration en catalyseur et l'analyse de nos condensats cétoliques par la technique de chromatographie de partage en phase vapeur nous ont montré que les deux valeurs de $[KOH]_{opt}$ ne correspondent pas exactement aux pourcentages maxima de chacun des deux cétols isomères.

En ce qui concerne l'orientation effective des condensations nous avons montré que la règle admise jusqu'ici traduisait les phénomènes d'une manière simplifiée ; on considérait en effet que lorsque la molécule de cétone est dissymétrique, sa condensation avec un aldéhyde linéaire a lieu uniquement par l'intermédiaire du carbone le plus substitué en α du carbonyle cétonique.

En fait :

Nous avons observé des *réactions pratiquement sélectives* avec trois cétones seulement : la méthyl-4 pentanone-2, la diméthyl-4,4 pentanone-2 et l'heptanone-3, où la condensation a eu lieu par l'intermédiaire du carbone α de la chaîne alcoyle la plus courte de la cétone.

Avec les autres couples « cétone + éthanal » étudiés, les deux cétols isomères *se forment simultanément* et leurs pourcentages respectifs dépendent non seulement de la nature de la cétone, mais aussi de la concentration en catalyseur et de la durée de contact des réactifs.

En agissant sur ces deux facteurs on peut parfois provoquer une *formation préférentielle* de l'un ou de l'autre des deux cétols, ceci dans certaines limites.

Tous ces résultats, et en particulier l'étude détaillée de la condensation de la pentanone-2 avec l'éthanal, nous ont permis de pressentir le *mécanisme intime* de la cétolisation mixte. Les deux cétols sont tout d'abord formés dans un « rapport cinétique » $([C_1]/[C_3])_{cin}$ lié aux vitesses de formation des ions carbéniate-énolate. Mais, par suite de la réversibilité de toutes les réactions partielles, leurs proportions tendent de plus en plus vers le « rapport thermodynamique » $([C_1]/[C_3]_{thermo}$

qui correspond à l'équilibre, régi par la loi d'action de masses, entre les produits et les réactifs.

Il n'est pas encore possible de préciser les rôles respectifs des effets stériques et électroniques dans l'orientation. Toutefois, l'étude des constantes de vitesse semble fournir une bonne méthode d'approche de ce problème. Nous comptons entreprendre prochainement des études dans ce sens.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3960. — 8-1959.

PRÉPARATION ET DÉFINITION DU NITRURE DE SILICIUM (*)

Par Michel BILLY

SOMMAIRE

Introduction.

Première partie

Préparation du nitrure de silicium par combinaison directe de l'azote et du silicium à haute température.

Chapitre premier. — La réaction du système silicium-azote.

Chapitre II. — Étude aux rayons X du nitrure Si_3N_4.

Chapitre III. — Propriétés chimiques de Si_3N_4.

Chapitre IV. — Étude de l'existence des nitrures Si_2N_3 et SiN.

Chapitre V. — Nitruration du silicium par l'ammoniac.

Deuxième partie

Préparation du nitrure à partir des tétrahalogénures de silicium.

Chapitre premier. — La réaction du système $SiX_4 - NH_3$.

Chapitre II. — La « silicidiimide » SiN_2H_2.

A) Action de l'ammoniac.
B) Décomposition thermique.
C) Action du gaz HCl. Mécanisme de l'ammonolyse de $SiCl_4$.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Chapitre III. — Pyrolyse du produit de la réaction entre l'ammoniac et les tétrahalogénures SiX_4.

A) La réaction du système $NH_4X - SiN_2H_2$.
B) Préparation des composés $Si_2N_3H_2X$.
C) Décomposition thermique de $Si_2N_3H_2X$.
Les composés du type Si_3N_4HX.

Chapitre IV. — Le nitrure Si_3N_4.

Résumé et Conclusions.

INTRODUCTION

Le nitrure de silicium n'a été préparé jusqu'à maintenant que par synthèse directe à haute température. Les nombreux mémoires qui s'y rapportent datent pour la plupart du siècle dernier et leurs résultats sont sujets à caution. En particulier, le nitrure est toujours souillé d'une quantité plus ou moins grande de silice dont la formation à ces températures est difficile à éviter. Nous avons donc cherché, dans un premier temps, à isoler et à définir le nitrure de silicium à l'état pur.

Ce nitrure peut être considéré comme un produit de substitution des silanes ayant subi une série de désamminations avec formation d'amides et imides intermédiaires. Dans les traités généraux, on cite l'exemple classique de la filiation :

$$Si(NH_2)_4 \rightarrow Si(NH)(NH_2)_2 \rightarrow Si(NH)_2 \rightarrow Si_2N_3H \rightarrow Si_3N_4,$$

montrant l'analogie entre l'anhydrisation et la désammination des produits d'hydrolyse et d'ammonolyse des chlorures d'acide. Il serait donc possible d'obtenir le nitrure Si_3N_4 par décomposition thermique du résultat d'ammonolyse des halogénures SiX_4. Toutefois, l'examen des mémoires originaux montre que les conditions de préparation, l'existence même de chacun des composés précédemment cités, sont loin d'être définies. Le nitrure Si_3N_4 en particulier n'a jamais été isolé par cette méthode. Nous nous sommes donc proposés, dans un second temps, de réviser ce chapitre de la chimie du silicium en étudiant la préparation, les propriétés et la stabilité des produits d'ammonolyse des tétrahalogénures SiX_4. Nous avons volontairement limité notre étude à celle des systèmes $SiCl_4 - NH_3$ et $SiBr_4 - NH_3$, l'objet de ce travail restant essentiellement la comparaison du nitrure obtenu par cette méthode au nitrure de silicium issu de la combinaison directe de l'azote et du silicium à haute température.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DU NITRURE DE SILICIUM PAR COMBINAISON DIRECTE DE L'AZOTE ET DU SILICIUM A HAUTE TEMPÉRATURE

Deville et Wœhler (1) ont montré, dès 1859, qu'il était possible de nitrurer le silicium par chauffage dans un creuset de graphite à la température du rouge blanc. Cette possibilité fut confirmée plus tard par Geuther (2) qui signalait une réaction lente, même au voisinage du point de fusion du silicium. Toutefois, la nature des produits obtenus dans ces conditions ne fut précisée qu'en 1879 par Schützenberger (3) ; selon l'auteur, il se formerait un azocarbure Si_2C_2N et un nitrure de formule Si_3N_4 ou Si_2N_3.

L'importance attribuée alors au nitrure de silicium se traduit par la publication, au cours des années 1910-1915, d'une série de brevets préconisant des méthodes de préparation pour l'industrie des engrais et de l'ammoniac. A cette époque se situe également la première étude systématique du nitrure de silicium par Weiss et Engelhardt (4). Ces auteurs mentionnent en particulier l'existence de trois nitrures Si_3N_4, Si_2N_3 et SiN, obtenus par chauffage du silicium en courant d'azote entre 1 300° et 1 400° C.

Par la suite, on ne trouve que des travaux de moindre importance s'attachant à déterminer une température convenable de préparation — Funk (5), Friedrich et Sittig (6) — ou à préciser certaines propriétés comme la capacité calorifique et la chaleur de formation — Matignon (7), Hincke et Brantley (8), Satô (9). Tous ces mémoires se rapportent au nitrure Si_3N_4 et, nulle part, il n'est question des composés Si_2N_3 et SiN décrits par Weiss et Engelhardt.

En 1933, Nasini et Cavallini (10) attirent l'attention sur cette anomalie et mettent en doute l'expérimentation des auteurs allemands. Depuis lors, on ne trouve aucune donnée sur le nitrure de silicium proprement dit. L'incertitude subsiste donc et on admet encore les trois nitrures de Weiss et Engelhardt bien que deux d'entre eux n'aient jamais été retrouvés. On peut penser cependant que l'emploi des rayons X devrait mettre un terme à cette incertitude.

C'est dans cet esprit que nous avons repris le problème de la nitruration du silicium. Il s'agissait de préparer le nitrure à l'état pur, de

l'identifier aux rayons X et de définir ses propriétés dans le but de dégager une méthode d'analyse correcte et, enfin, d'étudier la possibilité d'existence des différents nitrures en vérifiant les expériences de Weiss et Engelhardt.

CHAPITRE PREMIER

Étude de la réaction du système silicium-azote.

A. — Appareillage et méthode expérimentale.

On préparait jusqu'à maintenant le nitrure de silicium par chauffage en courant d'azote entre 1 300° et 1 400° et on contrôlait éventuellement sa formation par pesée. Cette méthode est longue et pénible si l'on veut déterminer la température de nitruration commençante ou avoir un aperçu cinétique du phénomène. C'est pourquoi, nous avons suivi la réaction en mesurant le volume d'azote absorbé par le silicium à température constante ou en régime variable de températures. Nous avons opéré dans un appareil étanche dont l'étalonnage permet de connaître, à chaque instant, la quantité de gaz résiduel correspondant à une pression et à une température données.

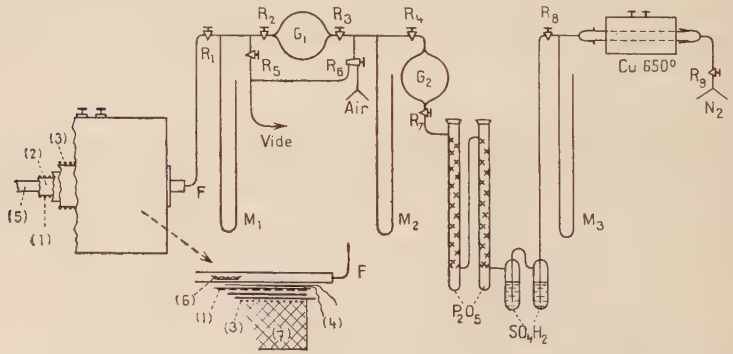


Fig. 1.

1. ***Dispositif expérimental.*** — Le four électrique est à double enroulement chauffant (fig. 1). L'enroulement central (1) est constitué par un ruban de platine rhodié, à 20 p. 100 de rhodium, bobiné sur un tube en alumine (2) et calorifugé par de l'alumine en grains (7). L'enroulement extérieur (3) est en fil d'alliage RCA 44. La puissance totale

dissipée, de l'ordre de 1,5 kW à 1 450° C, est ainsi partagée entre (1) et (3), ce qui évite une fatigue excessive de l'enroulement de platine et en augmente la durée d'utilisation.

La température est mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique (4) en platine-platine rhodié à 10 p. 100. L'étude de la répartition de la température dans le tube en sillimanite (5) montre que l'on peut disposer d'une zone centrale isotherme d'environ 10 cm, espace compatible avec la longueur des nacelles en alumine frittée (6). Le tube (5) et le montage en verre pyrex qui lui est connecté sont étanches, l'ensemble pouvant être placé sous vide ou en atmosphère contrôlée.

L'azote est stocké dans les réservoirs jaugés G_1 et G_2 après élimination des traces d'oxygène et d'humidité. Les pressions dans les réservoirs et l'enceinte réactionnelle sont données respectivement par les manomètres à air libre M_2 et M_1.

2. ***Étalonnage de l'appareil.*** — Chaque partie de l'appareil ayant fait l'objet d'un étalonnage préalable, on peut connaître la quantité d'azote introduit dans l'enceinte réactionnelle par lecture de la pression en M_2, avant et après l'admission, quelle que soit la température du four.

La détermination de l'azote absorbé par le silicium au cours de la réaction est plus délicate : il s'agit de déterminer le nombre de molécules gazeuses présentes à un instant donné, connaissant la pression et la température du four. Le procédé utilisé généralement consiste à reprendre la courbe point par point en se plaçant dans les mêmes conditions opératoires; un tel procédé est cependant irréalisable pour l'ensemble d'une courbe. On connaît (11) également une méthode de calcul basée sur la détermination du « volume chaud », c'est-à-dire le volume occupé par le four s'il était entièrement à la même température. Il suffit alors d'appliquer la loi des gaz parfaits pour calculer la masse gazeuse correspondant à une pression donnée. En fait, cette méthode est longue et donne des résultats peu précis.

La méthode graphique utilisée dans ce travail permet de transposer rapidement les pressions en molécules gazeuses au cours de l'essai. Elle nécessite un étalonnage préalable qui repose sur deux séries de mesures.

a) *Détermination du nombre de molécules gazeuses* n *en fonction de la pression* p_0 *dans l'appareil à température ambiante.* — La représentation graphique permet d'évaluer la variation de volume due aux fluctuations du niveau manométrique. Cette variation de volume avec la pression, trop souvent négligée dans les montages classiques comportant un manomètre à mercure, est d'autant plus importante que l'enceinte réactionnelle est plus petite; elle peut atteindre dans certains cas 7 à 8 p. 100.

b) *Détermination de la dilatation* $D_T = p/p_0$ *en fonction de la température* T *du four.* — Soit p la pression à un instant donné pour lequel la température du four est T. Connaissant la valeur de la dilatation à cette température, on déduit la pression p_0 qu'exercerait une même quantité de gaz à température ambiante, puis on détermine le nombre de molécules n à partir de la courbe $n = f(p_0)$. Cette méthode donne des résultats satisfaisants, la précision ne dépendant que de la mesure de la température lorsque l'expérience est réalisée dans les conditions de l'étalonnage.

3. ***Méthode expérimentale.*** — Nous avons utilisé du silicium en poudre passé au tamis n° 17 AFNOR (ouv. : 0,040 mm) et de composition :

p. 100 Si = 99,5 ; p. 100 Al = 0,2-0,3 ; p. 100 Fe < 0,1.

Notre expérimentation a porté sur différents essais en températures croissantes. Après chauffage du silicium à 1 000° sous vide, refroidissement et introduction de l'azote, le four de préchauffage constitué par l'enroulement extérieur en RCA est porté à la température de régime (1 100°). La tension de l'enroulement de platine est alors montée progressivement de manière à réaliser une élévation de température sensiblement linéaire en fonction du temps (200°/heure jusqu'à 1 400°). La température limite, obtenue vers 1 470°, reste pratiquement constante grâce à la forte inertie calorifique de l'ensemble. Notons que la pression d'azote est toujours supérieure à la pression atmosphérique afin d'éliminer toute possibilité de rentrée d'air.

Enfin, nous avons effectué quelques essais de nitruration isotherme à 1 350°. Dans ce cas, l'azote n'est introduit qu'après stabilisation de la température et la réaction est suivie par mesure des variations de pression.

B. — Généralités sur la réaction.

L'appareillage et la méthode expérimentale ont été conçus primitivement pour la préparation quantitative du nitrure. Toutefois, l'examen des courbes d'absorption de l'azote par le silicium en fonction du temps et de la température (fig. 2) a permis de tirer quelques enseignements sur la marche de la réaction. On peut distinguer suivant la température quatre phases différentes.

1. ***Intervalle 1 240°-1 315°.*** — La réaction est alors extrêmement lente et semble stabilisée à 5 ou 6 p. 1 000 de la réaction totale. Il est difficile dans ces conditions de délimiter la température de nitruration commençante. Toutefois, la moyenne de trois essais a permis de la situer

à *1 240° ± 10° C*. Signalons que Weiss et Engelhardt (4) avaient obtenu, par augmentation de poids du silicium, des températures s'échelonnant de 1 240° à 1 320°.

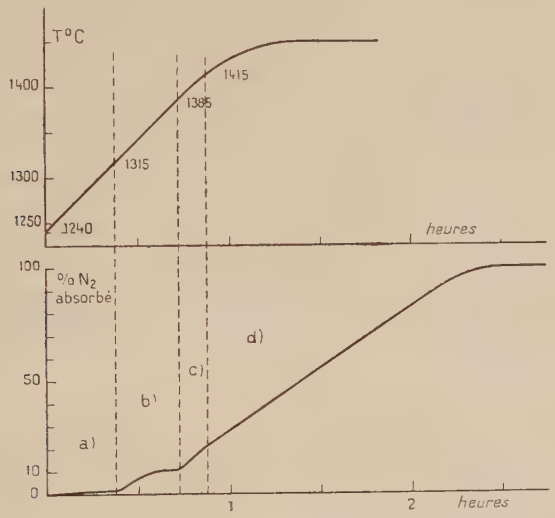


Fig. 2. — Évolution de la nitruration du silicium.

2. ***Intervalle 1 315°-1 385°.*** — A 1 315°, on note une brusque accélération de l'absorption qui se stabilise par la suite. Un essai de nitruration en régime isotherme à 1 350° a montré que l'avancement de la réaction dans cet intervalle est une fonction logarithmique du temps (fig. 3).

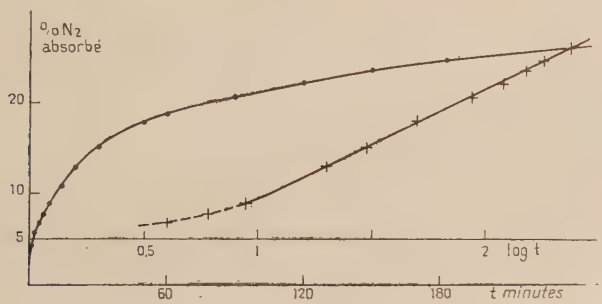


Fig. 3. — Nitruration isotherme du silicium à 1 350° (...). Transformée logarithmique en fonction du temps (+++).

3. *Intervalle 1 385°-1 415°.* — Aux températures supérieures à 1 385° (tr. : 1 380°-1 385°-1 390°), l'allure du phénomène devient différente. Il est alors possible d'obtenir une nitruration complète bien que le ralentissement soit encore très marqué. On précise donc les résultats de Nasini et Cavallini (10) qui mentionnaient une réaction rapide au delà de 1 380° seulement.

4. *Températures supérieures à 1 415°.* — (tr. : 1 410°-1 415°-1 410°). La vitesse est constante et pratiquement indépendante de la température. La fin de la réaction est très nette et la nitruration de 1 g de silicium nécessite 2 heures de chauffe environ. Le produit ainsi obtenu est une masse blanche frittée, occupant sensiblement le volume initial du silicium. Broyé au mortier d'agate le nitrure est une poudre blanche, très volumineuse et très légère, d'apparence amorphe. On peut cependant distinguer au microscope une infinité de petits bâtonnets cristallins enchevêtrés. Notons que le nitrure pulvérisé reste inchangé s'il est porté à haute température ; il n'est donc pas responsable du frittage observé lors de la réaction.

C. — Résultats numériques. Formation du nitrure Si_3N_4.

Les résultats de l'absorption de l'azote par le silicium ont été rassemblés dans le tableau suivant :

N°s		1	2	3
p_0 : Silicium mg		133,65	1 008,45	1 310,4
Azote absorbé	cm³	69,2	533,7	692,35
	Δp mg	86,55	667,5	865,9
Rapport N/Si	pondéral $\Delta p/p_0$ p. 100	64,76	66,19	66,08
			moy. : 66,13	
	atomique $\frac{\Delta p}{p_0} \cdot \frac{28,09}{14,008}$	1,299	1,327	1,325
			moy. : 1,326 = 3,98/3	

L'écart observé au n° 1 doit être attribué à une prise d'essai trop faible pour donner une précision suffisante. Le rapport N/Si se rapproche de la composition théorique du nitrure de silicium Si_3N_4 :

	Théorie Si_3N_4	Weiss et Engelhardt (4)	Nasini et Cavallini (10)	Billy
Rapport pondéral en p. 100. .	66,49	58,54	64,5	66,13

Rappelons que les données des auteurs antérieurs ont été obtenues par pesée du produit final de la niturations. Or, nous avons remarqué, au cours de nos essais, la formation d'un voile blanc de nitrure sur les parois du tube, à l'extérieur de la nacelle, paraissant compatible avec l'écart entre le poids expérimental de nitrure et la valeur calculée à partir du volume d'azote absorbé :

	N° 2	N° 3
p trouvé mg	1 648,1	2 142,1
p calculé mg	1 652,7	2 145,3

La sublimation du silicium à haute température est donc en partie responsable des valeurs par défaut obtenues par la méthode pondérale. Tout porte à croire, cependant, que les écarts importants notés par Weiss et Engelhardt puis Nasini et Cavallini proviennent surtout d'un entraînement de matière par le courant d'azote. On voit ainsi l'avantage de la méthode par absorption dans la préparation quantitative du nitrure : elle tient compte de la fraction de silicium nitruré hors de la nacelle du fait de la sublimation.

D. — Étude du mécanisme de la réaction.

Quels sont les différents processus susceptibles de concourir à la formation du nitrure Si_3N_4 dans le cadre de la réaction hétérogène du type : A solide + B gaz = C solide?

1. ***Intervalle 1 240°-1 315°***. — Le premier temps consiste en une simple dissolution du gaz B dans A, au cours de laquelle des germes de C apparaissent et se multiplient jusqu'au moment où le produit recouvre toute la surface.

L'étape secondaire est l'épaississement en profondeur de la phase C. L'allure est cependant très différente suivant la valeur du coefficient Δ

de Pilling et Bedworth (12), ou rapport des volumes équivalents de C et de A. Dans le cas du nitrure Si_3N_4, où $\Delta = 1{,}28$ (*), la réaction ne peut se poursuivre que si la couche de nitrure formée est perméable aux éléments réagissants azote et silicium ; ce qui implique une variation continue de la composition de Si_3N_4 due aux écarts stœchiométriques. On peut penser que le coefficient de diffusion doit être faible puisque le silicium a une grande affinité pour l'azote (7) et que ce phénomène est lié, d'une façon générale, aux faibles possibilités de variation de la composition chimique. L'expérience montre effectivement, dans l'intervalle 1 240°-1 315°, une transformation lente où la réaction reste bloquée à l'étape primaire d'induction. Il semble donc que le processus régulateur est la diffusion qui implique une vitesse pratiquement nulle à la réaction.

2. *Intervalle 1 315°-1 385°.* — L'accélération de la réaction observée aux environs de 1 315° ne peut s'interpréter par la diffusion. D'une part, ce phénomène est incompatible avec la variation exponentielle de la constante de diffusion par rapport à la température. D'autre part, l'évolution chronométrique isotherme se traduit par une loi logarithmique. L'absorption de l'azote ne peut donc se poursuivre que si la surface du silicium est mise à nu, à la faveur d'un processus nouveau dont nous allons discuter l'origine.

a) **Déchirement de la couche de nitrure lié au frittage du silicium.** — Supposons, en accord avec l'aspect des échantillons nitrurés, que le frittage s'effectue au-dessous de 1 315°. Lorsqu'on dépasse cette température la dilatation produit des tensions qui sont transmises à la pellicule de nitrure. A la limite d'élasticité, on peut avoir déchirement et formation de pustules ou craquelures. La cicatrisation de la surface du silicium suit aussitôt et la nitruration se poursuit par répétition de cette alternance jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dilatation. Un tel mécanisme, valable en ascension linéaire de températures, est cependant incompatible avec le phénomène observé en régime isotherme (fig. 3) : il ne peut plus y avoir déchirement, mais formation d'une pellicule d'épaisseur sensiblement égale à celle obtenue au cours de la première phase de la réaction.

On peut également éliminer le déchirement provoqué par les tensions internes de la couche de nitrure qui tend à occuper un volume plus grand que celui du silicium initial. Lorsque la limite d'élasticité est atteinte, elle se déchire en plusieurs points et le mécanisme est alors le même que celui précédemment décrit : il est incompatible avec la représentation logarithmique de nos courbes.

(*) La masse spécifique de Si_3N_4 est 3,12 g/cm^3 (Cf. chap. II C).

b) **Le phénomène est lié à une accélération de la vitesse de cristallisation du nitrure.** — On connaît d'autres exemples de ce type. Ainsi, pour l'oxydation du zinc (13), une couche d'oxyde amorphe se forme bloquant la réaction jusqu'à 225°, température au-dessus de laquelle on note un brusque accroissement de la vitesse dû à la cristallisation de l'oxyde. Dans le cas de la nitruration du silicium, le phénomène est certainement plus nuancé. En effet, on peut obtenir du nitrure cristallisé au-dessous de la « température critique », mais la vitesse de cristallisation est lente. A partir de 1 315°, le développement des germes s'accélère et la surface du silicium est en partie découverte. La réaction peut alors se poursuivre jusqu'à ce que l'enchevêtrement des cristaux empêche l'azote de pénétrer. Un tel mécanisme conduit à une loi logarithmique.

Soit x l'épaisseur de la couche de nitrure à l'instant t. La probabilité pour qu'un élément de surface soit exempt de cristaux diminue avec l'épaisseur comme la fonction e^{-Kx}. La vitesse étant proportionnelle à la fraction de silicium non recouverte, on a : $dx/dt = K' \cdot e^{-Kx}$. En intégrant avec $x = 0$ pour $t = 0$, on obtient l'expression :

$$x = A \cdot \mathrm{Log}(Bt + 1).$$

C'est effectivement la loi observée au cours de la nitruration isotherme du silicium dans l'intervalle de températures considéré.

3. ***Températures supérieures à 1 385°***. — La réaction se poursuit dans ce troisième temps jusqu'à la nitruration complète du silicium. L'accélération faisant suite au delà de 1 385° ne peut s'interpréter qu'à la faveur d'un déchirement de la croûte de nitrure, en relation avec le changement d'état du silicium. En effet, au voisinage du point de fusion du silicium (1 412°), sa tension de vapeur n'est plus négligeable et crée des efforts internes compensés au début par la résistance mécanique de la couche de nitrure. Lorsque celle-ci est dépassée, on a formation de craquelures libérant en partie la surface du silicium et permettant la continuation de la réaction. La couche de nitrure présente alors une microporosité désordonnée et ne constitue plus qu'un écran imparfait à l'accès de l'azote à l'interface silicium-nitrure. La vitesse de transformation est donc déterminée par la prise en charge de l'azote à cette interface S et lui est proportionnelle. On a :

$$v = KS.$$

a) *Aux températures où le silicium est liquide.* — Tout se passe comme si la surface réactive était plane. La vitesse reste donc constante pendant la majeure partie de l'essai et l'évolution de la réaction est alors linéaire.

b) *Au-dessous du point de fusion du silicium.* — La surface de contact étant proportionnelle au rayon moyen $\overline{R}$ des grains, l'expression de la vitesse s'écrit :

$$v = K(A\overline{R}^2).$$

Au cours de la nitruration isotherme, $\overline{R}$ diminue et la réaction se ralentit rapidement. Mais pour une quantité de silicium donnée, la surface réactive peut être supérieure à celle du silicium liquide ; la vitesse est alors plus grande en phase solide. Ainsi s'explique le ralentissement observé au passage du point de fusion en températures croissantes.

CHAPITRE II

Étude aux rayons X.

D'après Becker et Ebert (14), le nitrure de silicium serait un produit cristallin de basse symétrie ; son spectre X, obtenu par Nasini et Cavallini (10) avec la radiation K_{α_1} du fer, comporterait une cinquantaine de raies. Leslie, Carroll et Fisher (15) ont publié récemment le diagramme de poudre du produit de nitruration d'un acier au silicium par l'ammoniac à 600°-700° C. Ces auteurs l'ont attribué au nitrure Si_3N_4 par analogie avec le spectre du nitrure de germanium Ge_3N_4. Mais, en admettant que ce composé ait pour formule Si_3N_4, il n'est pas certain qu'il corresponde pour autant au nitrure issu de la réaction de l'azote sur le silicium à haute température.

A. — Diagramme X du nitrure Si_3N_4.

Les diagrammes de poudre ont été obtenus par la méthode Debye-Scherrer avec une chambre de 76 mm en utilisant la radiation K_{α_1} du cuivre ou du chrome. Les distances interréticulaires données ci-après correspondent à des échantillons de nitrure de composition N/Si = 3,98/3. On peut dénombrer 94 raies pour le spectre obtenu avec la radiation du cuivre, dont 50 ont été vérifiées jusqu'à la radiation limite 1,15 Å donnée par le chrome.

N°s	Ind. *hkl*	*d* calc. Å	*d* exp. Å	*d* Leslie Å	I
1	200	6,570	6,594	6,680	f
2	020	4,300	4,301	4,280	FF
3	002	3,870	3,868	3,856	F
4	301	3,812	3,800		f
5	202	3,335	3,355	3,344	F
6	400	3,285	3,287		MF
				3,107	
7	030	2,868	2,868	2,873	FF
8	130	2,802	2,803	2,801	ff
9	222	2,635	2,647	2,651	M
10	003	2,580	2,584	2,583	FF
11	103	2,532	2,530	2,529	FF
12	231	2,489	2,483	2,483	MF
				2,427	
13	213	2,313	2,310	2,305	FF
14	132	2,270	2,272	2,267	ff
15	520	2,242	2,232	2,232	ff
16	600	2,190	2,173		f
17	040	2,151	2,152	2,149	Mf
18	041	2,072	2,074	2,074	F
19	004	1,935	1,931	1,933	ff
20	602	1,906	1,885	1,881	f
21	341	1,873	1,864	1,859	ff
22	701	1,824	1,821		ff
23	242	1,807	1,800	1,800	f
24	024	1,765	1,764	1,764	MF
25	333	1,757	1,749	1,747	Mf

N°s	*d* en Å	I	N°s	*d* en Å	I	N°s	*d* en Å	I	N°s	*d* en Å	I
26	1,632	f	44	1,254	f	61	1,036	f	78	0,8668	ff
27	(*) 1,592	F	45	1,236	f	62	1,026	M	79	0,8606	f
28	1,543	f	46	(*) 1,227	Mf	63	1,022	ff	80	0,8580	f
29	(*) 1,506	f	47	1,188	M	64	1,013	f	81	0,8522	f
30	(*) 1,482	F	48	1,177	f	65	1,004	f	82	0,8466	ff
31	1,450	f	49	1,154	Mf	66	0,9889	f	83	0,8421	f
32	(*) 1,434	F	50	1,152	MF	67	0,9736	f	84	0,8259	f
33	(*) 1,416	MF	51	1,140	ff	68	0,9490	Mf	85	0,8144	f
34	(*) 1,402	Mf	52	1,134	ff	69	0,9294	f	86	0,8023	Mf
35	1,372	ff	53	1,119	ff	70	0,9144	M	87	0,7988	f
36	(*) 1,348	F	54	1,105	f	71	0,9061	Mf	88	0,7963	M
37	1,338	MF	55	1,102	f	72	0,8974	ff	89	0,7907	f
38	(*) 1,318	f	56	1,090	ff	73	0,8903	f	90	0,7879	f
39	(*) 1,304	ff	57	1,080	ff	74	0,8844	f	91	0,7859	M
40	(*) 1,298	MF	58	1,063	ff	75	0,8821	f	92	0,7793	f
41	(*) 1,291	f	59	1,048	f	76	0,8767	M	93	0,7768	f
42	1,286	f	60	1,044	f	77	0,8705	f	94	0,7747	Mf
43	(*) 1,266	f									

$a = 13{,}14$ Å ; $b = 8{,}60$ Å ; $c = 7{,}74$ Å ; $d^2 = \dfrac{1}{\dfrac{h^2}{a^2} + \dfrac{k^2}{b^2} + \dfrac{l^2}{c^2}}$

Intensité. FF : très forte ; F : forte ; M : moyenne ; f : faible ; ff : très faible.
(*) Raies correspondant aux données de Leslie, Carroll et Fisher.

B. — Détermination du réseau cristallin.

Le spectre X du nitrure Si_3N_4 correspond à celui de Leslie dont on vérifie l'ensemble des raies sauf deux, à vrai dire d'intensité très faible : $d = 3{,}107$ Å et $d = 2{,}427$ Å. Toutes les raies coïncident avec une bonne approximation exceptée la première : 6,680 Å (Leslie), 6,594 Å (Billy). Par contre, on trouve huit raies supplémentaires dans le même intervalle dont quatre jusqu'à la limite d'indexation. Nous avons donc repris le problème de la détermination du réseau cristallin du nitrure Si_3N_4, pour lequel les auteurs proposaient une représentation hexagonale ($a = 13{,}44$ Å ; $c/a = 0{,}637$) ou orthorhombique ($a = 13{,}38$ Å ; $b = 8{,}60$ Å ; $c = 7{,}74$ Å).

Considérons le diagramme de poudre du nitrure de germanium (15) (16). On remarque une analogie frappante avec celui de Si_3N_4, ce qui permet de supposer que les deux nitrures sont isomorphes. Nous avons donc calculé les indices des raies du nitrure Ge_3N_4 sur la base des paramètres hexagonaux de Juza et Hahn (16) ($a = 13{,}84$ Å ; $c/a = 0{,}654$) ou orthorhombiques proposés par Leslie, Carroll et Fisher (15) ($a = 13{,}84$ Å ; $b = 9{,}06$ Å ; $c = 8{,}18$ Å). Il est alors possible d'indexer par comparaison le spectre du nitrure de silicium dans le système hexagonal avec $a = 13{,}14$ Å *et* $c/a = 0{,}655$. Les cinquièmes raies ne peuvent cependant être calculées dans ce système : 3,355 Å pour Si_3N_4 et 3,533 Å pour Ge_3N_4. Dans le système orthorhombique, par contre, il est possible d'indexer les 25 premières raies de Si_3N_4 en utilisant comme paramètres cristallins :

$$a = 13{,}14 \text{ Å}, \qquad b = 8{,}60 \text{ Å}, \qquad c = 7{,}74 \text{ Å}.$$

Nous avons comparé les résultats de nos calculs avec les distances interréticulaires mesurées et les valeurs de Leslie. On voit que les 4e, 6e, 16e et 22e raies supplémentaires s'intègrent parfaitement dans le réseau orthorhombique proposé ; l'écart observé pour la première raie y trouve également sa justification. On vérifie, enfin, que les paramètres cristallins des nitrures de silicium et de germanium sont entre eux dans un rapport constant :

Si_3N_4	$a : b : c : :$	1,528 : 1 : 0,900.
Ge_3N_4	$a : b : c : :$	1,528 : 1 : 0,903.

C. — Détermination de la masse spécifique.

1. ***Calculée.*** — Il est possible de déterminer le nombre de molécules par maille orthorhombique du réseau du nitrure de germanium ($a = 13{,}84$; $b = 9{,}06$ et $c = 8{,}18$ Å) à partir de la densité 5,25 donnée par Juza et Hahn (16). Le nitrure de silicium lui étant isomorphe, on peut alors déduire la valeur de la masse spécifique sur la base des paramètres déterminés précédemment. On trouve 12 molécules par maille, d'où la masse spécifique de Si_3N_4 calculée sur ces données : $\rho = 3{,}17$ g/cm³.

2. ***Expérimentale.*** — Les mesures ont été faites selon la méthode pycnométrique classique. On utilise un pycnomètre de faible capacité avec thermomètre incorporé, gradué au dixième de degré, et de l'eau distillée comme liquide pycnométrique. On obtient dans ces conditions : $\rho = 3{,}120 \pm 0{,}005$ g/cm³. Cette valeur correspond à la masse spécifique calculée d'après les données des rayons X. La densité proposée autrefois par Weiss et Engelhardt est donc beaucoup trop forte (3,44).

CHAPITRE III

Propriétés chimiques.

On attribue généralement au nitrure de silicium une grande résistance aux agents chimiques. Mais les mémoires qui s'y rapportent sont, pour la plupart, ceux de métallurgistes admettant la présence de ce corps dans les produits sidérurgiques contenant du silicium. Leurs conclusions, résumées par Tyou, Vanstiphout et Lacomble (17), sont contradictoires et le comportement analytique du nitrure de silicium est en définitive assez mal connu.

A. — Réactions de voie humide.

L'eau, les lessives alcalines et les acides dilués sont sans action sur Si_3N_4. Les acides concentrés eux-mêmes réagissent difficilement.

1. ***Acide fluorhydrique concentré.*** — Les résidus d'attaque, après évaporation à sec au bain-marie puis chauffage jusqu'à poids constant, sont constitués uniquement par le nitrure Si_3N_4 inaltéré. En rapportant

la perte de poids à la quantité initiale de nitrure, on peut donc suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps. Celle-ci est extrêmement lente :

Temps en heures	24	48	72	192
Si_3N_4 détruit p. 100 . . .	20,1	32,3	44,0	86,1

Les produits formés au cours de la réaction sont volatils. En plus du dégagement de tétrafluorure SiF_4, nous avons pu identifier du silicofluorure d'ammonium (cub., $a = 8{,}35$ Å) dans les résidus obtenus après évaporation à sec au bain-marie. La réaction entre l'acide fluorhydrique et le nitrure de silicium s'écrit donc :

$$Si_3N_4 + 16FH \rightarrow SiF_4 + 2SiF_6(NH_4)_2.$$

Remarque. — L'action du mélange FH + NO_3H conc. est identique. Dans les mêmes conditions opératoires, 44,5 p. 100 du nitrure sont décomposés après 68 heures de contact à température ambiante.

2. ***Acide sulfurique concentré.*** — L'évolution de la réaction du système Si_3N_4 — SO_4H_2 conc. et bouillant est représentée par la figure 4.

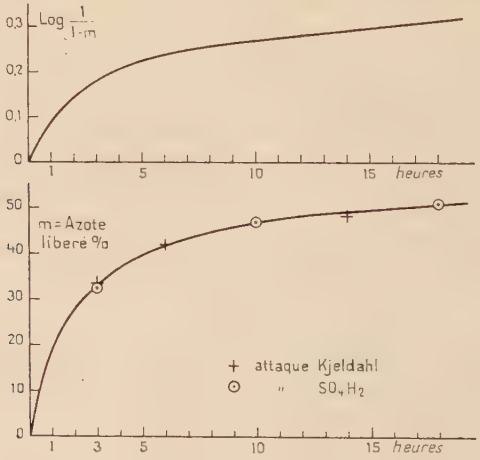


Fig. 4.

On voit que l'addition de catalyseurs lors de l'attaque sulfurique suivant Kjeldahl ne modifie pas l'allure de la décomposition. Celle-ci reste lente puisque la moitié de l'azote du nitrure est transformée en sel d'ammonium au bout de 15 heures environ.

On serait tenté de croire qu'une fraction de l'azote est perdue à l'état

d'azote élémentaire, mais ce point de vue ne peut être justifié. En effet, la pesée du résidu d'attaque, après élimination de la silice par la soude bouillante, montre que la perte de poids correspond à la quantité de nitrure détruit, celle-ci étant évaluée à partir du dosage de l'ammonium formé. Après 10 heures d'ébullition en présence de SO_4H_2 conc. nous avons ainsi obtenu :

Si_3N_4 détruit p. 100 : 47,3 ; calc. : 46,8.

De plus, le diagramme de poudre de ce même résidu contient uniquement les raies de Si_3N_4. La réaction étant incomplète, nous avons cherché à interpréter son ralentissement.

Celui-ci ne provient pas de la silice formée, à l'interface Si_3N_4—SO_4H_2, puisque l'allure de la réaction n'est pas modifiée après traitement à la soude bouillante. La nature des phases en présence au cours de la réaction restant inchangée, seule une modification de la surface réactive du nitrure peut agir sur la vitesse.

Soit une masse M de nitrure, de masse spécifique ρ, formée de N cristaux identiques. Le volume V de chacun d'eux est égal au produit de la surface développée S par un terme dimensionnel [L] qui définit la taille du cristal. On a :

$$M = \rho NS[L].$$

On peut écrire que la vitesse à un instant donné est proportionnelle à la surface réactive (NS) :

$$v = k(NS) = \frac{k}{\rho} \cdot \frac{[L]}{M}.$$

D'où l'expression de la vitesse en fonction du degré d'évolution m de la réaction ($m = (M_0 - M)/M_0$) :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{k \cdot M_0}{\rho} \cdot \frac{1 - m}{[L]} = K \cdot \frac{1 - m}{[L]}.$$

En supposant que le terme dimensionnel [L] reste constant dans un certain intervalle de temps, l'évolution de la réaction s'écrit après intégration :

$$m = 1 - e^{-\frac{[L]}{K} \cdot t}.$$

Le décrément logarithmique K/[L] est donné par la transformée $\log(1/1 - m)$ en fonction du temps. Il doit croître pendant l'attaque sulfurique puisque les cristaux de nitrure ne peuvent grossir. Or, on observe précisément le contraire. Ce résultat est, en fait, la conséquence de l'hétérogénéité de la poudre qui contient des cristaux de grosseurs différentes. Les petits ont des centres actifs plus nombreux que les gros (arêtes, angles), de même qu'une surface par unité de masse plus grande ; ils sont donc plus réactifs et vont disparaître les premiers. Par suite, la

taille moyenne $[\bar{L}]$ augmente jusqu'au moment où l'attaque n'affecte plus que les gros cristaux. La réaction évolue alors lentement suivant la loi exponentielle énoncée plus haut puisque $[\bar{L}]$ devient constant.

En résumé, le ralentissement systématique de la réaction est conditionné par la grosseur des grains, l'évolution étant d'autant plus rapide que les cristaux sont plus petits. Dans la pratique, il est cependant difficile d'avoir une poudre plus fine que celle utilisée dans nos essais ; aussi ne peut-on obtenir une réaction complète, en un temps convenable, et doser l'azote de Si_3N_4 par attaque sulfurique.

B. — Réactions de voie sèche. Application à l'analyse de Si_3N_4.

1. ***Action des gaz.*** — La résistance du nitrure de silicium à l'oxygène de l'air est considérable. Nous n'avons remarqué, en effet, aucune transformation après plusieurs heures de chauffe à 1 000°. Collins et Gerby (18) avaient conclu dans le même sens en observant un début d'oxydation à partir de 1 200° seulement. Le chlore et le gaz chlorhydrique sont également sans action sur Si_3N_4. L'hydrogène ne réagit pas jusqu'à 1 250°.

2. ***Fusion alcaline. Dosage du silicium.*** — La décomposition du nitrure de silicium par fusion en présence des carbonates alcalins ou des alcalis caustiques est bien connue ; c'est une des rares propriétés dont font état tous les auteurs depuis Deville et Woehler. Il est difficile cependant d'obtenir la dissolution complète du nitrure par ces méthodes et on doit doser le silicium par attaque alcaline oxydante à l'aide du bioxyde de sodium. La réaction se fait violemment aux environs de 400° mais l'addition des carbonates alcalins permet d'éviter les déflagrations. Les résultats suivants ont été obtenus après insolubilisation chlorhydrique, rectification et pesée de la silice formée :

Tr. p. 100 : 59,89 ; 59,73 ; 59,52 ; 59,81. — Calc. Si_3N_4 : 60,04.

3. ***Action des oxydes métalliques.*** — Nos expériences ont été réalisées sous vide ou en présence d'oxygène. Les gaz formés au cours de la réaction, azote ou éventuellement oxygène et oxyde d'azote, passent sur du cuivre chauffé à 550°. La pression résiduelle obtenue après combustion et refroidissement permet d'évaluer la quantité d'azote libéré.

Nous avons d'abord étudié le comportement du nitrure en présence d'un excès *d'oxyde de plomb* sous vide ($Si_3N_4 = 100{,}5$ mg, $PbO = 2$ g). La réaction débute à 700° et se fait lentement. Après 1 heure de chauffe à 760°, les 35,75 p. 100 de l'azote total du nitrure Si_3N_4 sont libérés à

l'état d'azote élémentaire, le cuivre ne présentant aucune trace d'oxydation.

Dans les mêmes conditions opératoires, mais en utilisant le centième de la quantité d'oxyde de plomb nécessaire à la décomposition totale de Si_3N_4, le dégagement d'azote est alors négligeable. Si, par contre, on opère en présence d'oxygène, la pression résiduelle correspond à 16,2 fois la quantité d'azote prévue par la réaction du système Si_3N_4 — 1/100 PbO. L'oxygène moléculaire étant sans action sur le nitrure en l'absence de traces d'oxyde de plomb, on met ainsi en évidence l'action catalytique de l'oxyde qui joue le rôle d'un transporteur d'oxygène successivement réduit et oxydé. L'oxygène ne peut donc réagir qu'à la condition d'être activé.

La loi d'oxydation du nitrure par les oxydes métalliques se déduit des précédentes conclusions : ils réagissent à la température de leur dissociation, laquelle entraîne la formation d'oxygène actif. Un tel mécanisme peut être vérifié par la détermination des températures de réaction commençante en présence d'oxydes de stabilité différente :

Oxydes.	Na_2O_2	PbO	CuO	Fe_2O_3	ZnO
Temp. réaction °C	400	700	950	1 150	?
Temp dissociation °C . . .	450	700	1 000	1 200	?

En conclusion, le nitrure de silicium obéit à la loi générale d'oxydation des nitrures par l'oxygène et les oxydes métalliques avec formation d'azote élémentaire. Mais la réaction doit être envisagée essentiellement comme une oxygénation par l'oxygène atomique. Il faut opérer à des températures très élevées en présence d'oxygène seul, ou faire appel aux oxydes métalliques qui, du fait de leur dissociation, jouent le rôle de catalyseurs.

4. ***Dosage de l'azote par le bioxyde de sodium.*** — La méthode d'attaque par fusion alcaline oxydante sous vide, préconisée par Klinger (19), a été adaptée récemment au dosage semi-micro de l'azote dans les aciers par Rocquet et Olette (20). Cette méthode semble particulièrement avantageuse puisque la combustion du nitrure de silicium est instantanée au voisinage de 400°. La réaction est même si vive qu'elle doit être modérée par addition de carbonates alcalins. En fait, l'excès d'oxygène qui accompagne le dégagement d'azote est tel que son absorption par le cuivre allonge considérablement la durée de l'opération. Après stabilisation de la pression et refroidissement de l'appareil, la mesure du volume gazeux résiduel permet de déterminer la teneur en azote du nitrure :

Tr. p. 100 : N, 39,66 ; 39,51. — Calc. : 39,96.

5. *Dosage de l'azote par le mélange* CrO_4Pb — PbO. — 1 dg de nitrure, additionné de 15 à 20 fois son poids du mélange CrO_4Pb — PbO en parties égales, est porté progressivement sous vide à 1 000° dans une enceinte jaugée comprenant une colonne de cuivre réduit à 550°. Après stabilisation de la pression et refroidissement de l'appareil on mesure la quantité d'azote dégagé.

La réaction d'oxydation de Si_3N_4 par le mélange précédent débute à 710°-720°. Mais la décomposition est relativement lente : il faut attendre 3 heures environ à 1 000° pour que la décomposition soit totale, bien que 90 p. 100 de l'azote se soit dégagé dès la première heure. La méthode est cependant d'un emploi très pratique et les résultats obtenus sont les suivants :

Tr. p. 100 : N, 39,52 39,86 ; 39,80. — Calc. : 39,96.

CHAPITRE IV

Étude de l'existence des nitrures Si_2N_3 et SiN.

Weiss et Engelhardt (4) ont obtenu les composés Si_2N_3 et SiN en traitant les produits de nitruration incomplète du silicium par une solution de potasse à 20 p. 100 ou un mélange des acides fluorhydrique et nitrique concentrés. Un tel mode de préparation paraît cependant étrange. Pour l'expliquer, il faut admettre qu'il se forme un ou plusieurs nitrures au cours de la réaction, Si_3N_4 n'étant que le terme final de la nitruration, ou que les composés Si_2N_3 et SiN sont des produits de dégradation de Si_3N_4.

Nous avons étudié la nature des produits formés en fonction de la température et du degré d'évolution de la réaction. Nos expériences ont porté sur trois échantillons nitrurés dans les conditions suivantes :

T °C	1 385	1 350	1 250
Evolution de la réaction en p. 100 .	53,3	27,5	7,6

Dans tous les cas, les diagrammes X ne contiennent que les raies caractéristiques du nitrure Si_3N_4 accompagnées de celles du silicium. En conséquence, il ne se forme pas de nitrure intermédiaire au cours de la réaction. L'existence des deux composés Si_2N_3 et SiN ne peut donc s'interpréter qu'en admettant une décomposition du nitrure Si_3N_4 lors de la purification. Or, en reprenant point par point les expériences de Weiss et Engelhardt, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

— les lessives alcalines sont sans action sur Si_3N_4 ;
— les résidus de l'attaque acide correspondent uniquement au nitrure Si_3N_4, comme l'ont montré l'analyse chimique et l'examen aux rayons X.

Ces conclusions sont confirmées par la révision des données analytiques mêmes de Weiss et Engelhardt. Ces auteurs attribuaient, en effet, à de l'oxygène uni au silicium la différence entre le poids de l'échantillon et le poids du nitrure retrouvé par l'analyse. Ils en déduisaient des teneurs en silice libre de l'ordre de 20 p. 100. De tels pourcentages, incompatibles avec les traitements à KOH et FH utilisés, provenaient certainement d'erreurs systématiques d'environ 10 p. 100 sur le dosage du silicium et de l'azote. Ces erreurs se reportant sur l'évaluation du silicium, la valeur du rapport N/Si ainsi obtenu augmente avec elles et il est alors facile de montrer que la composition du présumé nitrure Si_2N_3 est celle de Si_3N_4.
Dans le cas du composé SiN, la comparaison des données analytiques des auteurs sur les rendements en nitrure et la mesure des masses spécifiques montre que le produit contient encore 20 p. 100 de silicium libre.

En conclusion, l'existence des composés Si_2N_3 et SiN n'est pas justifiée et le seul nitrure issu de la réaction de l'azote sur le silicium à haute température est Si_3N_4.

CHAPITRE V

Nitruration du silicium par l'ammoniac.

Étant donné la dissociation de l'ammoniac aux températures de nos essais, l'évolution de la réaction ne peut être suivie par mesure des variations de pression en fonction du temps. L'absorption de l'azote doit être déterminée conjointement par pesée de l'échantillon nitruré et par analyse du mélange gazeux ($NH_3 — N_2 — H_2$) après établissement de l'équilibre. L'enceinte réactionnelle comprend donc un dispositif assurant l'homogénéisation des gaz pendant l'essai et l'analyse.

1. ***Appareil de circulation des gaz.*** — Les différents modèles connus, dont le plus classique est le dispositif à chute de mercure, ne sont pas toujours utilisables dans le cas de réactions à volume constant

ou en présence de gaz corrosifs. Mais c'est surtout leur encombrement excessif qui nous a conduit à réaliser le montage suivant (fig. 5).

Le principe en est le même que celui des pompes centrifuges. La rotation du moulinet, constitué par un tube pyrex en forme de T renversé et portant un barreau de fer doux à sa partie inférieure, est assurée par liaison magnétique. L'entraînement est réalisé par un aimant extérieur monté sur l'arbre d'un moteur électrique à vitesse variable. La liaison est d'autant plus rigide que l'entrefer est plus faible et que l'intensité d'aimantation est plus grande.

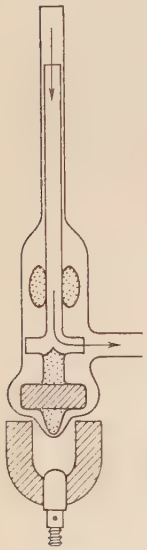


Fig. 5.

Les gaz, qui sont soumis à une force centrifuge croissant avec la distance à l'axe, tendent à s'échapper par un orifice latéral ménagé sur la paroi cylindrique. L'aspiration, dépendant de cette force centrifuge, augmente par suite avec la longueur des bras, la vitesse de rotation et la masse gazeuse entraînée. On peut ainsi réaliser, avec une vitesse de rotation de 900 tours par minute, des débits de l'ordre de 300 cm^3 par minute à la pression atmosphérique.

Cet appareil, entièrement en pyrex, peut être utilisé dans tous les cas de circulation de gaz corrosifs. Son encombrement réduit, sa réalisation facile et sa simplicité d'emploi sont autant d'avantages sur les différents modèles de laboratoire connus.

2. ***Déroulement d'une expérience.*** — Après étalonnage de l'appareil dans les conditions d'emploi, l'échantillon à nitrurer est porté sous vide à la température de l'essai, puis on introduit une quantité connue d'ammoniac. La réaction est alors effectuée à température constante, la circulation et l'homogénéisation des gaz étant assurées par l'appareil décrit précédemment. Après stabilisation de la pression et refroidissement du four, on procède à l'analyse du mélange gazeux résiduel : ammoniac, azote, hydrogène.

Ammoniac. — Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un réservoir jaugé en dérivation sur le circuit. Les gaz barbotent ensuite dans un excès d'acide sulfurique titré et l'ammoniac est évalué par alcalimétrie.

Azote. Hydrogène. — La température, le volume de l'appareil et la pression après dosage de l'ammoniac sont liés par l'expression :

$$PV = (x_{NH_3} + y_{N_2} + z_{H_2})R\theta.$$

La combustion du mélange hydrogène-ammoniac est assurée par de l'oxyde de cuivre porté à 450°, la vapeur d'eau étant fixée au fur et à mesure de sa formation par de la potasse solide. Après établissement de l'équilibre et refroidissement, la pression P′ à la température θ′ s'exprime par la relation $P'V' = \left(\frac{x}{2} + y\right)R\theta'$. On déduit alors la composition du mélange gazeux initial connaissant la teneur en ammoniac.

3. ***Nitruration du silicium.*** — Nous avons rassemblé ci-dessous les résultats de deux essais effectués respectivement à 1 000° et 1 250° sur des échantillons (*) de 203 mg.

T °C	Vol. NH_3 cm³	Vol. après réaction cm³	Analyse des gaz			H/N
			p. 100 NH_3	p. 100 N_2	p. 100 H_2	
1 000	171,8	332,9	3,18	24,30	72,52	2,98
1 250	166,2	307,2	5,66	21,55	72,76	3,38

A 1 000°, la valeur du rapport H/N (2,98) montre que l'ammoniac est uniquement dissocié en ses éléments, ce qui semble en contradiction avec les conclusions de Vigouroux (21) suivant lesquelles l'ammoniac réagirait dès la température du « rouge cerise ».

A 1 250°, par contre, l'absorption de l'azote est très nette (H/N = 3,38), la poudre est blanche en surface et légèrement frittée. Au microscope, on peut distinguer un enchevêtrement de fines aiguilles cristallines analogues à celles obtenues par action directe de l'azote sur le silicium. La formation du nitrure Si_3N_4 est confirmée par examen aux rayons X.

En résumé, l'action de l'azote ou de l'ammoniac sur le silicium conduit à un même composé. Mais le rendement en nitrure avec l'ammoniac (7,6 p. 100) est nettement supérieur à celui obtenu à même température avec l'azote. On peut donc penser que le nitrure Si_3N_4 doit se former à des températures inférieures en entretenant le flux d'azote actif dû à la dissociation du gaz NH_3, donc en opérant en atmosphère renouvelée d'ammoniac.

(*) Composition : p. 100 Si = 99,5 ; p. 100 Al = 0,2-0,3 ; p. 100 Fe < 0,1.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATION DU NITRURE DE SILICIUM A PARTIR DES TÉTRAHALOGÉNURES SiX_4

CHAPITRE PREMIER

La réaction du système $SiX_4 — NH_3$.

A. — Action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium.

L'action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium a été signalée dès 1830 par Persoz (22) qui obtenait un composé de formule $SiCl_4,6NH_3$. Ce résultat fut confirmé par les travaux de Deville et Woehler (23), Schützenberger (24) puis Besson (25). Considéré jusqu'alors comme une combinaison d'addition, ce produit serait formé, d'après Gattermann (26), par quatre molécules de chlorure d'ammonium pour une de silicicyanamide $NSi — NH_2$ ou silicidiimide $Si(NH)_2$. Cette hypothèse fut reprise et développée conjointement en 1903 par Vigouroux et Hugot (27) puis Blix et Wirbelauer (28) qui, les premiers, semblent avoir isolé le composé SiN_2H_2 par extraction à l'ammoniac liquide. Toutefois, on ne trouve ni donnée numérique ni résultat d'analyse permettant d'écrire avec certitude la réaction :

$$SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow SiN_2H_2 + 4NH_4Cl.$$

La réaction du système $SiCl_4 — NH_3$ conduirait également à la formation de composés intermédiaires, silicitétramide $Si(NH_2)_4$ ou silicidiimidodiamide $Si(NH)(NH_2)_2$, correspondant à l'absorption de 8 ou 7 molécules d'ammoniac. Ces composés, instables au-dessus de 0° C, se transformeraient par perte d'ammoniac en diimide $Si(NH)_2$.

Vigouroux et Hugot (27) ont ainsi obtenu, par réaction à — 50° en tube scellé, un produit qui correspond à la fixation de 8 molécules d'ammoniac, donc à la formation du composé $Si(NH_2)_4$. Une telle absorption avait déjà été signalée par Lengfeld (29) qui faisait réagir les composés $SiCl_4$ et NH_3 en solution benzénique à 5°. Il a été démontré depuis (30) que, dans ces conditions, le benzène perd rapidement son ammoniac et que l'absorption par le tétrachlorure doit être infé-

rieure à 8 molécules. Stock et Zeidler (31), enfin, ont repris l'étude du produit de la réaction à — 80° après élimination de l'excès d'ammoniac sous vide à basses températures. Ces auteurs obtenaient une combinaison $SiCl_4,7NH_3$ qu'ils considéraient comme le mélange de quatre molécules de chlorure d'ammonium et d'une de siliciguanidine $Si(NH)(NH_2)_2$. Nous avons étudié la formation de ces composés intermédiaires au cours de l'ammonolyse du tétrachlorure de silicium.

1. ***Appareillage.*** — La facilité d'hydrolyse des produits formés nécessite d'opérer en l'absence totale d'humidité. L'appareil étanche réalisé à cet effet est entièrement en pyrex et comprend (fig 6) :

— un filtre F en verre fritté de porosité 3 situé à l'intérieur d'un vase à réaction V (ce filtre permet l'élimination de l'ammoniac liquide condensé en V et siphonné vers B au cours de l'extraction du chlorure d'ammonium),

— un système A pour l'échantillonnage à l'abri de l'air,

— deux réservoirs jaugés G_1 et G_2 et un manomètre à mercure M,

— un ensemble de robinets R permettant d'isoler chaque partie de l'appareil.

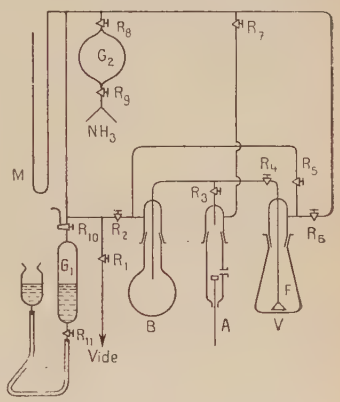


Fig. 6.

2. ***Réaction à température ambiante.*** — La méthode utilisée consiste à introduire, dans une enceinte jaugée et vide, des quantités connues de tétrachlorure $SiCl_4$ puis de gaz NH_3 jusqu'à saturation. On déduit l'ammoniac retenu par mesure du volume gazeux retiré.

La réaction se fait presque uniquement entre l'ammoniac et la vapeur de tétrachlorure à cause de la grande volatilité de ce dernier (218 mm Hg à 18° C). Le produit se déposant dans tout l'appareil est difficile à récupérer ; il correspond à l'absorption de 6 molécules d'ammoniac par molécule de chlorure de silicium :

$SiCl_4$ millimol. . . .	1,383	4,623
NH_3 millimol . . .	8,080	28,22
$NH_3/SiCl_4$	5,84	6,10

Le produit obtenu est une poudre blanche, très fine, stable sous vide à la température ordinaire et sensible à la moindre humidité. Par examen aux rayons X en tubes capillaires pyrex, les clichés ne présentent que les raies du chlorure NH_4Cl (cub., $a = 3{,}866$ Å).

3. ***Réaction à basse température.*** — L'étude du système est plus aisée aux températures où l'ammoniac est liquide car les produits obtenus, localisés dans le vase à réaction, peuvent être facilement recueillis.

La réaction est exothermique et très rapide. Après retour à la température ambiante, le nombre de molécules d'ammoniac absorbé est encore de six pour une de tétrachlorure :

$SiCl_4$ millimol. .	1,676	3,328	12,588	19,791	34,696
NH_3 millimol . .	10,06	20,63	75,02	122,1	208,5
$NH_3/SiCl_4$ . . .	6,00	6,20	5,96	6,17	6,01

Les prélèvements pour l'analyse sont effectués à l'abri de l'air. Après pesée, le produit est attaqué par une solution titrée d'acide sulfurique. Les dosages de l'ammoniac, de l'azote total, du chlore et de la silice dans la solution d'hydrolyse permettent de confirmer les résultats de l'absorption.

P. 100 N libéré à l'état d'ammoniac	P. 100 Cl	P. 100 N total	P. 100 Si
10,32	51,73	30,93	10,34
10,27	52,25	30,80	10,37
10,21	51,96	30,39	10,38
10,21	52,25		
	51,80		
	52,13		
Moy. : 10,25	52,02	30,74	10,36
Calc. $SiCl_4$, $6NH_3$	52,13	30,89	10,31

4. ***Extraction du chlorure d'ammonium par l'ammoniac liquide.*** — L'élimination du chlorure d'ammonium peut être envisagée par dissolution dans un solvant approprié ou par sublimation à température convenable. Nous étudierons ultérieurement ce dernier cas, mais nous pouvons d'ores et déjà préciser que la seule méthode possible est la séparation par l'ammoniac liquide. Les solvants organiques de l'halogénure, comme l'alcool éthylique ou l'acétone, réagissent en effet sur le composé silicié préexistant.

L'extraction du chlorure d'ammonium est effectuée dans l'appareil de la figure 6 Sur une quantité connue de tétrachlorure, refroidie à — 79° par de la neige carbonique, on condense 50 cm^3 environ d'ammoniac. Après réaction, le ballon B est porté à cette température tandis que l'enceinte V est réchauffée progressivement à — 40°. La différence de pression ainsi créée entre V et B permet le transvasement du liquide à

travers le filtre F. Le chlorure d'ammonium dissous se dépose ensuite dans le ballon lors de la distillation de l'ammoniac. L'extraction est poursuivie jusqu'à épuisement complet du chlorure d'ammonium, ce qui nécessite 25 lavages environ.

L'analyse chimique et l'examen aux rayons X montrent que le produit extrait est uniquement du chlorure d'ammonium :

$SiCl_4$ millimol. . . .	4,271	22,51
NH_4Cl millimol. . . .	16,97	89,81
$NH_4Cl/SiCl_4$	3,974	3,990

On vérifie donc que la réaction du système $SiCl_4 - NH_3$ conduit à la formation de 4 molécules de chlorure d'ammonium suivant la relation :

$$SiCl_4 + 6NH_3 \rightarrow SiN_2H_2 + 4NH_4Cl.$$

5. ***Étude de l'existence de composés intermédiaires plus riches en azote que*** SiN_2H_2. — De tels composés, tétramide $Si(NH_2)_4$ ou imidodiamide $Si(NH)(NH_2)_2$ suivant les auteurs (27) (31), seraient instables au-dessus de 0°C et donneraient naissance à la diimide SiN_2H_2 par perte d'ammoniac. Nous avons recherché la possibilité d'existence de tels composés intermédiaires à basses températures.

Une quantité donnée de tétrachlorure est maintenue à — 79° dans une enceinte jaugée où on introduit l'ammoniac jusqu'à saturation. Après réaction, celui-ci est retiré progressivement, l'équilibre étant rétabli entre chaque prélèvement. On peut suivre ainsi, à — 79°, l'extraction de l'ammoniac en fonction de la composition du système $SiCl_4 - NH_3$. Cette méthode permet de déceler l'existence de composés azotés du silicium autres que SiN_2H_2, puisque le seul ammoniacate du chlorure d'ammonium à cette température $NH_4Cl,3NH_3$ a une tension de vapeur négligeable. De la quantité d'ammoniac dégagé après retour à la température ambiante, on déduit enfin la composition des produits initialement formés.

L'ammoniac retiré successivement à — 79° et 20° a été exprimé en molécules par rapport à la quantité initiale de tétrachlorure $SiCl_4$, soit 2,78, 16,52 et 10,51 millimolécules.

— 79°	NH_3 introduit. . . .	22,60	20,24	20,13
	NH_3 en excès	3,68	1,09	1,05
	NH_3 libéré	1,03	1,09	1,12
20°	NH_3 retiré	11,69	11,89	12,00

On déduit de ces données les quantités d'ammoniac absorbées respectivement à — 79° et 20° par molécule de tétrachlorure.

Mol. NH_3 fixé à — 79°.	18,92	19,15	19,08
Mol. NH_3 absorbé à — 79° sous forme de composés stables	17,89	18,06	17,96
Mol. NH_3 absorbé à 20°	6,20	6,17	5,96

La figure 7 montre l'existence de deux paliers de pression au cours de l'extraction de l'ammoniac à — 79° ; l'un correspond à l'élimination de l'excès d'ammoniac (pression d'équilibre : 39,8 mm Hg), l'autre débute pour une quantité d'ammoniac correspondant au rapport $NH_3/SiCl_4 = 18$.

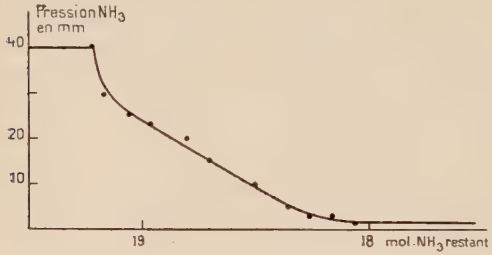


Fig. 7. — Équilibre à — 79°C du système NH_3 — $SiCl_4$.

Ce dernier équilibre doit être attribué à la dissociation isotherme du triammoniacate NH_4Cl, $3NH_3$. En effet, les tensions de vapeur de ce composé, données par Fowles et Pollard (32), s'accordent parfaitement avec les valeurs que nous avons notées à différentes températures. De plus, les quantités d'ammoniac dégagé après retour à la température ambiante correspondent uniquement à la décomposition de 4 molécules de cet ammoniacate. L'absorption du gaz NH_3 par le tétrachlorure de silicium à — 79° peut donc s'écrire :

$$SiCl_4 + 18NH_3 \rightarrow SiN_2H_2 + 4(NH_4Cl, 3NH_3).$$

En conséquence, la formation de combinaisons définies, plus riches en azote que SiN_2H_2 et stables au-dessous de 0°C, ne se trouve pas justifiée. Nous montrerons ultérieurement que l'équilibre intermédiaire, observé pour des quantités d'ammoniac résiduel comprises entre 18 et 19 molécules, doit être attribué à une *adsorption* de l'ammoniac par le composé SiN_2H_2. C'est ce phénomène d'adsorption qui est à l'origine de la divergence entre les conclusions des différents auteurs.

B. — Action de l'ammoniac sur le tétrabromure de silicium Les ammoniacates du bromure d'ammonium.

En 1890, Besson (25) obtenait une combinaison d'addition $SiBr_4,7NH_3$ en mesurant le volume d'ammoniac absorbé par une quantité connue de bromure de silicium à 20°. Lay (33) puis Pohland (34) ne purent confirmer ce résultat et proposèrent la formation d'un composé de formule $SiBr_4.6NH_3$. Ce sont là les seules données relatives à l'action de l'ammoniac sur le tétrabromure de silicium.

1. *La réaction du système* $SiBr_4 - NH_3$. — Une quantité donnée de bromure de silicium est introduite dans une enceinte jaugée, refroidie à — 79°, en présence d'un excès connu d'ammoniac. Du volume gazeux retiré à la température ambiante on déduit la quantité d'ammoniac absorbé par le tétrabromure. Celle-ci correspond au rapport $NH_3/SiBr_4 = 6$.

$SiBr_4$ millimol .	6,180	13,510	6,490	14,240	10,976
$NH_3/SiBr_4$ . . .	6,048	5,968	5,998	5,966	6,033

Le produit de la réaction est une poudre blanche dont les propriétés sont comparables à celles du produit d'ammonolyse de $SiCl_4$. En effet, les diagrammes X ne présentent que les raies du bromure NH_4Br (cub., $a = 4{,}047$ Å) ; la réaction d'hydrolyse se produit avec formation de silice et dégagement de deux molécules d'ammoniac (tr. : 1,985 ; 1,980 ; 1,972 ; 1,988 ; 1,988) ; l'analyse, enfin, permet de retrouver les résultats de l'absorption de l'ammoniac par $SiBr_4$:

Si p. 100	N p. 100	Br p. 100
6,261	18,58	71,29
6,276	18,66	71,08
6,280	18,60	71,41
Moy. : 6,273	18,61	71,26
Calculé : 6,237	18,68	71,05

La solubilité du bromure d'ammonium dans l'ammoniac liquide étant supérieure à celle du chlorure, l'extraction est beaucoup plus rapide : elle est complète après 5 ou 6 lavages à — 40°C avec 50 cm^3 d'ammoniac. Il est facile de montrer que la substance extraite est du bromure d'ammonium et que tout le brome de $SiBr_4$ se retrouve sous cette forme ($NH_4Br/SiBr_4$: 3,983 ; 4,005). En conséquence, l'action de l'ammoniac sur le tétrabromure de silicium peut s'écrire :

$$SiBr_4 + 6NH_3 \rightarrow SiN_2H_2 + 4NH_4Br.$$

2. ***Il n'existe pas de combinaisons définies plus riches en azote que*** SiN_2H_2. — La réaction à basse température est étudiée comme précédemment : après avoir abandonné le système pendant 24 heures à — 79°, l'ammoniac est extrait à différentes températures en suivant les variations de la pression d'équilibre en fonction de la quantité d'ammoniac résiduel. Pour un rapport $NH_3/SiBr_4 = 18$, on obtient un composé dont les tensions de vapeur à — 79°, — 50° et — 40° sont respectivement 0,5, 12,8 et 31,1 mm Hg (fig. 8). Un tel composé libère 12 molécules d'ammoniac à température ambiante et correspond au triammoniacate du bromure d'ammonium NH_4Br, $3NH_3$. En aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'une combinaison définie du silicium, stable à basses températures et plus riche en azote que SiN_2H_2.

3. ***Les ammoniacates du bromure d'ammonium.*** — Les isothermes d'extraction de l'ammoniac, représentées sur la figure 8, montrent

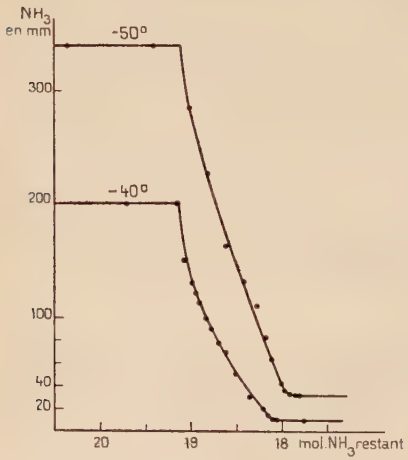


Fig. 8. — Équilibre du système $SiBr_4$ — NH_3.

l'existence de deux paliers de pression. L'un correspond à la décomposition du triammoniacate $NH_4Br,3NH_3$. L'autre, par contre, ne peut être attribué à la distillation d'un excès d'ammoniac dont les tensions d'équilibre, à mêmes températures, seraient nettement supérieures. Il s'agit donc de la dissociation isotherme d'un ammoniacate du bromure d'ammonium NH_4Br,xNH_3 avec $x > 3$. L'existence d'un tel composé est cependant mal définie.

En 1881, Troost (35) signalait les trois ammoniacates NH_4Br, NH_3, $NH_4Br,3NH_3$ et $NH_4Br,6NH_3$ en étudiant l'équilibre du système ammoniac-bromure d'ammonium aux températures supérieures à — 25° C. Les deux premiers composés ont été retrouvés par Rooze-

boom (36), Kendall et Davidson (37) puis Spacu et Voichescu (38), mais nulle part il n'est question du — 6 ammoniacate. L'existence d'un troisième état d'équilibre semble pourtant justifiée par les récents travaux de Watt et Bride (39) qui mentionnent un système invariant, à — 35°5, pour un rapport NH_3/NH_4Br compris entre 3 et 6,3. Nous avons cherché à préciser cet équilibre en étudiant les tensions de vapeur

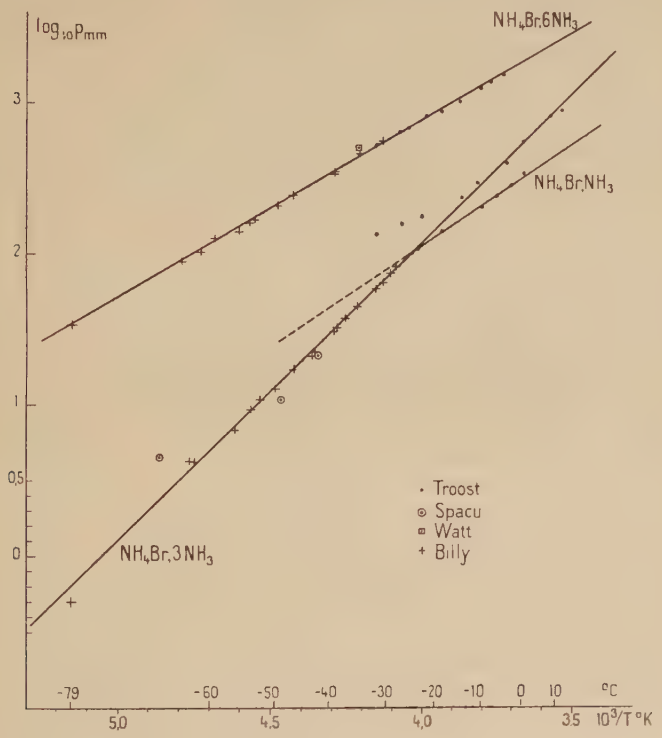


Fig. 9. — Tensions de dissociation des ammoniacates du bromure d'ammonium.

en fonction de la température et en les comparant aux données de Troost. Enfin, nous avons complété le diagramme pression-température du triammoniacate au-dessous de — 30°.

Le diagramme 9 résume les résultats obtenus. La linéarité de la représentation ($\log p$; 1/T), pour des concentrations en ammoniac NH_3/NH_4Br comprises entre 3 et 5, démontre la validité de la loi d'Arrhénius. Elle fournit une enthalpie $\Delta H = 5{,}3$ kcal/g, la formule pratique étant : $\log_{10} p = 7{,}58 - 1\,175/T$. Il y a parfaite concordance, à même température, entre les valeurs de p calculées d'après cette relation et

les valeurs expérimentales de Troost attribuées au — 6 ammoniacate. Il s'agit d'un même état d'équilibre. Mais il n'est pas certain qu'il corresponde pour autant à la transformation réversible : $NH_4Br,6NH_3 \leftrightarrows 3NH_3 + NH_4Br, 3NH_3$. On peut aussi bien admettre, d'après la variance du système, un équilibre entre la solution saturée du triammoniacate et sa vapeur.

La droite représentative des variations de $\log p$ en fonction de $1/T$ relative au triammoniacate montre que nos résultats s'accordent parfaitement avec les données des auteurs antérieurs. On voit de plus que le composé NH_4Br,NH_3 ne peut exister au-dessous de — 25° C.

En conclusion, il ressort de cette étude que l'action de l'ammoniac sur les tétrahalogénures de silicium conduit à la formation d'une molécule du composé SiN_2H_2 et de 4 molécules d'halogénure d'ammonium :

$$SiX_4 + 6NH_3 \rightarrow SiN_2H_2 + 4NH_4X.$$

Le composé SiN_2H_2, dont nous allons étudier les propriétés, est le seul composé azoté du silicium issu de la réaction, même aux basses températures où l'existence de combinaisons plus riches en azote avait été autrefois annoncée.

CHAPITRE II

La « silicidiimide » SiN_2H_2.

Le composé SiN_2H_2 est obtenu à l'état pur après lavage à l'ammoniac liquide du produit d'ammonolyse des tétrahalogénures de silicium. Mais, la solubilité du bromure d'ammonium étant beaucoup plus grande que celle du chlorure, il est recommandé d'utiliser le tétrabromure $SiBr_4$ dans cette préparation. On obtient ainsi une poudre blanche, très fine et très légère, amorphe aux rayons X. Elle est caractérisée par une extraordinaire affinité pour l'eau : 20 à 25 p. 100 sont en effet hydrolysés après quelques minutes de séjour à l'air. Cette réaction d'hydrolyse qui se produit avec formation de silice et dégagement d'ammoniac permet le dosage de ses éléments.

Le silicium est déterminé par gravimétrie de la silice après attaque nitrique 2N. L'azote est dosé à l'état d'ammoniac dans la solution d'hydrolyse ou par distillation en présence de soude. Nos résultats ont été les suivants :

$SiBr_4$		$SiCl_4$	
P. 100 N	P. 100 Si	P. 100 N	P. 100 Si
48,31 48,61 47,64 48,16 48,53	48,73 48,13 48,53	47,83 48,24 47,94 48,08	48,64 48,70
Moy. : 48,25	48,46	48,02	48,67
Calc. SiN_2H_2 : p. 100 N = 48,22 ; p. 100 Si = 48,31.			

A. — Action de l'ammoniac.

Il est facile de mettre en évidence les caractères exothermique et réversible de la fixation de l'ammoniac. En effet, si l'on introduit un volume connu de ce gaz dans une enceinte jaugée contenant une quan-

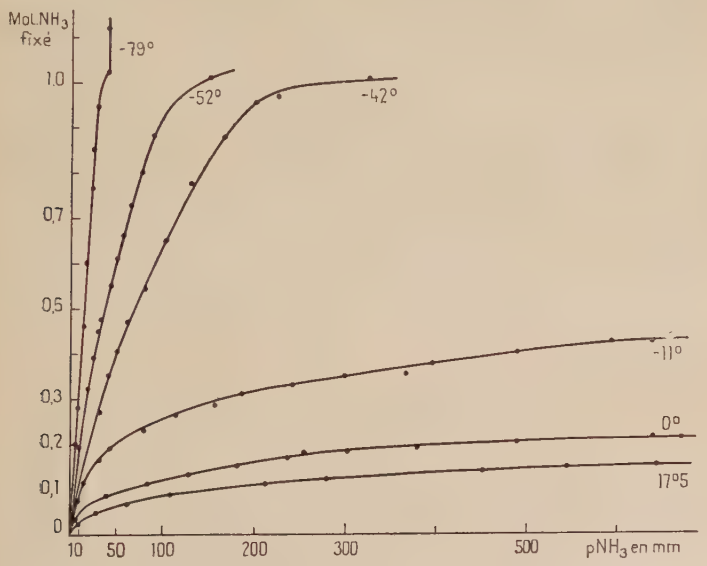


Fig. 10. — Adsorption de l'ammoniac par le composé SiN_2H_2.

tité donnée du composé SiN_2H_2, on note une absorption rapide accompagnée d'un dégagement de chaleur. Par extraction sous vide du gaz NH_3, on observe au contraire un refroidissement très net. Ces phénomènes sont reproductibles et l'ammoniac fixé, à une même température et pour une même quantité de substance, n'est fonction que de la pression.

La fixation de l'ammoniac par le composé SiN_2H_2 correspond à un système divariant puisque la concentration en ammoniac est déterminée pour des valeurs arbitraires de la température et de la pression. Ce système du second ordre comporte donc deux phases à l'équilibre et il ne peut y avoir formation d'une nouvelle phase solide correspondant à une combinaison définie autre que SiN_2H_2. Nous avons étudié les quantités d'ammoniac fixé en fonction de la pression à différentes températures et montré qu'il s'agit d'un phénomène *d'adsorption*.

Nos essais, effectués à 17°5, 0°, — 11°, — 42°, — 52° et — 79°C, sont résumés par la figure 10. La branche verticale de l'isotherme — 79° correspond à la condensation d'un excès d'ammoniac, la formation d'une nouvelle phase à l'équilibre entraînant la monovariance du système.

Les transformées logarithmiques des trois isothermes — 52°, — 42° et — 11° sont représentées par des droites sensiblement parallèles. La fixation de l'ammoniac par le composé SiN_2H_2 obéit donc à la loi de Freundlich, laquelle cesse d'être valable aux fortes pressions où il y a saturation de la surface adsorbante et aux températures élevées (0° et 17°5) où la fraction gazeuse adsorbée devient proportionnelle à la pression. On vérifie de plus que la température critique du phénomène coïncide avec la température critique d'adsorption de l'ammoniac (133°).

En conclusion, l'étude du système $SiN_2H_2 - NH_3$ montre qu'il ne peut exister de combinaison définie plus riche en azote que SiN_2H_2. La fixation d'une molécule d'ammoniac à basse température correspond, en effet, à une adsorption limite qui doit être interprétée comme la saturation de tous les groupements polaires du composé SiN_2H_2. La formule symétrique diimide $HN = Si = NH$ ne paraît donc pas justifiée, la représentation cyanamide $NSi - NH_2$ étant seule compatible avec ce phénomène.

B. — Décomposition thermique.

Par chauffage de la « silicidiimide » en atmosphère d'azote à 900°, Blix et Wirbelauer (28) ont obtenu un produit blanc non hydrolysable, de formule Si_2N_3H. Selon les auteurs, la décomposition $2SiN_2H_2 \rightarrow NH_3 + Si_2N_3H$ devrait se poursuivre aux températures supérieures avec dégagement d'ammoniac et formation du nitrure Si_3N_4. Sur ces seules données, le composé SiN_2H_2 est considéré comme un

corps très stable ne se décomposant qu'à hautes températures (de 900° à 1 100° suivant les auteurs). Il paraît cependant inexact de lui attribuer une telle stabilité puisque sa thermolyse au-dessous de 900° n'a jamais été étudiée.

1. *Appareillage et méthode expérimentale.* — L'enceinte réactionnelle est constituée par un tube de silice relié à un manomètre à mercure. Une boule jaugée G permet l'étalonnage de l'appareil, l'admission ou le prélèvement des gaz. L'échantillonnage des produits à l'abri de l'air est réalisé de la façon suivante : une ampoule tarée, remplie d'imide et pesée, est adaptée à l'orifice latéral du rodage A par un tube de caoutchouc. Celui-ci permet l'écoulement de la poudre dans la nacelle, l'ensemble AB étant séparé du montage pyrex. Le tube de silice est alors coiffé rapidement par le rodage B. Après transvasement de la nacelle, remise en place du tube en F et établissement du vide dans l'appareil, la pesée de l'ampoule permet de déterminer la quantité de substance utilisée.

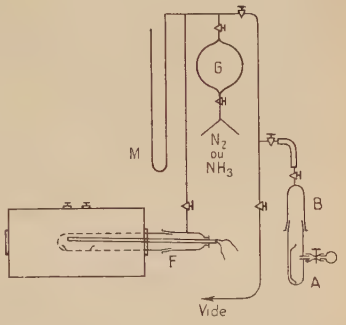


Fig. 11.

La pyrolyse sous vide du composé SiN_2H_2 est suivie par mesure des variations de pression en fonction du temps, la transposition des résultats en molécules gazeuses étant réalisée grâce à un étalonnage préalable de l'appareil selon la technique exposée au début de ce travail. Lorsqu'on opère en atmosphère d'azote, l'ammoniac dégagé est fixé par l'acide sulfurique concentré d'une nacelle placée à l'extrémité du rodage F. Pour éviter sa dissociation avant d'être absorbé, la température de réglage est obtenue avec une vitesse de chauffe de 150°/heure. Après l'essai, le dégagement d'ammoniac est déterminé par alcalimétrie et contrôlé par la perte de poids et l'analyse du produit de pyrolyse.

2. *Décomposition en atmosphère d'azote.* — Nos résultats ont été résumés dans le diagramme de la figure 12.

Le dégagement d'ammoniac, qui est indépendant de la pression, peut être représenté par une fonction linéaire de la température dans l'intervalle 750-540°. Aux températures supérieures, on obtient un palier de décomposition $NH_3/SiN_2H_2 = 0{,}675$. Le seul terme stable de la pyrolyse du composé SiN_2H_2 *à l'état pur* a donc pour formule Si_3N_4. On l'obtient en passant par une série de produits intermédiaires issus

de désamminations successives. En conséquence, la formation du composé Si_2N_3H, que Blix et Wirbelauer affirmaient avoir isolé à 900°, ne peut être confirmée.

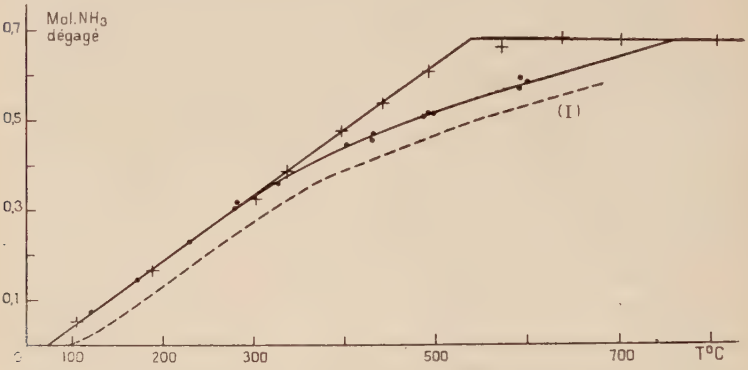


Fig. 12. — Décomposition isotherme de SiN_2H_2.
+ en atmosphère d'azote
. en présence d'ammoniac

3. ***Décomposition isotherme en présence d'ammoniac.*** — Elle conduit au même produit final, mais au voisinage de 750° seulement. La courbe de dégagement de l'ammoniac est semblable à celle obtenue en ascension linéaire de températures [(I), fig. 12]. Elle s'en déduit par une translation suivant l'axe des ordonnées qui traduit bien les phénomènes observés. En effet, le dégagement isotherme de l'ammoniac débute rapidement et paraît se stabiliser pour une valeur définie par la courbe (I) ; la décomposition se poursuit alors lentement pendant une vingtaine d'heures.

On serait tenté de croire que ce ralentissement est le résultat d'un équilibre entre le produit formé, l'ammoniac et le composé SiN_2H_2.

Cependant,

— il n'y a pas réabsorption de l'ammoniac au refroidissement,
— la décomposition est indépendante de la pression du gaz NH_3,
— les produits de pyrolyse jusqu'à 300° sont stables sous vide.

La désammination du composé SiN_2H_2 est donc *irréversible* mais elle est gênée par la présence de l'ammoniac aux températures supérieures à 300°. Les produits de pyrolyse sont alors instables sous vide et la décomposition se poursuit lentement jusqu'au terme stable obtenu en atmosphère d'azote à même température. Ce phénomène est certainement lié à un changement du mécanisme de la désammination.

4. ***Les produits de pyrolyse*** ont l'aspect du composé initial SiN_2H_2 et sont tous amorphes aux rayons X. Les premiers termes sont très hydrolysables et sensibles à la moindre humidité de l'air. Leur stabilité croît avec la température et la réaction d'hydrolyse devient de plus en plus lente. Pour une composition N/Si voisine de 1,5 il n'est même plus possible de doser complètement l'azote par distillation en présence de soude ; on doit faire appel à l'attaque sulfurique suivant Kjeldahl. Enfin, l'azote de Si_3N_4 n'est déterminé pratiquement que par combustion à l'aide du mélange CrO_4Pb — PbO.

Pour montrer les variations de la stabilité de ces composés, nous avons rapporté ci-dessous les résultats du dosage de l'ammoniac formé par hydrolyse à température ambiante.

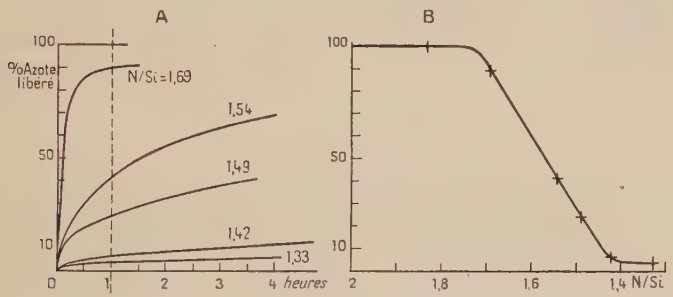


Fig. 13. — Hydrolyse à 20° des produits de pyrolyse de SiN_2H_2.

La fraction de l'azote libéré en fonction du temps et de la composition N/Si des produits de pyrolyse est représentée par la figure 13_A. La courbe 13_B correspond à la transposition de ces résultats pour une durée d'hydrolyse de 1 heure. Elle montre l'existence de deux séries de composés :

1° $SiN_2H_2 \rightarrow SiN_{1,7}H$: les variations de la composition n'ont aucune influence sur la vitesse d'hydrolyse.

2° $SiN_{1,7}H \rightarrow Si_3N_4$: l'affinité pour l'eau diminue proportionnellement avec les teneurs en azote et en hydrogène.

Ces résultats paraissent justifier les conclusions du précédent paragraphe, selon lesquelles le mécanisme de la désammination subit un changement pour un dégagement d'ammoniac $NH_3/SiN_2H_2 = 0,33$, soit pour un produit de composition $Si_3N_5H_3$. La désammination du composé SiN_2H_2 suivrait donc deux processus distincts schématisés par :

$$3SiN_2H_2 \rightarrow NH_3 + Si_3N_5H_3$$
$$Si_3N_5H_3 \rightarrow Si_3N_4 + NH_3.$$

En conclusion, le seul terme stable de la pyrolyse du composé SiN_2H_2 à l'état pur est un produit exempt d'hydrogène dont la formule est analogue à celle du nitrure Si_3N_4, préparé par action directe de l'azote sur le silicium. Il est cependant amorphe aux rayons X et chimiquement moins stable. On peut l'obtenir en courant d'azote à 550° par une série de produits intermédiaires dont la composition est une fonction linéaire de la température dans l'intervalle 75°-540°. Ces composés sont tous amorphes aux rayons X. On est donc en présence d'édifices cristallins mal organisés et certainement complexes : polyamides ou imides sous forme de chaînes ou de cycles. Il est difficile, dans ces conditions, de considérer le terme initial de la thermolyse comme une molécule simple à représentation diimide $HN=Si=NH$ ou même cyanamide $NSi-NH_2$. Seule une formule condensée $(SiN_2H_2)_x$ peut sûrement lui être attribuée, la représentation la plus probable, compatible avec les résultats de l'adsorption de l'ammoniac, étant $\left[-N=Si(NH_2)-\right]_x$.

C. — Action du gaz chlorhydrique.

L'action du gaz chlorhydrique n'est connue que par les seules expériences de Blix et Wirbelauer (28) qui ont obtenu un chlorhydrate SiN_2H_2, 2HCl. L'existence d'une telle combinaison paraît cependant douteuse. Elle n'a jamais, en effet, été confirmée et sa formule est établie sur les seuls résultats du dosage du chlore.

1. ***Réaction à température ambiante.*** — Dans une enceinte jaugée (fig. 6), contenant une quantité donnée du composé SiN_2H_2 sous vide, on introduit un volume connu de gaz chlorhydrique très sec préparé par action de SO_4H_2 sur NH_4Cl. L'évolution de la réaction en fonction du temps est suivie par variation de pression. La mesure du volume gazeux après équilibre, la pesée et l'analyse des résidus solides permettent de déterminer la nature et la composition des produits formés.

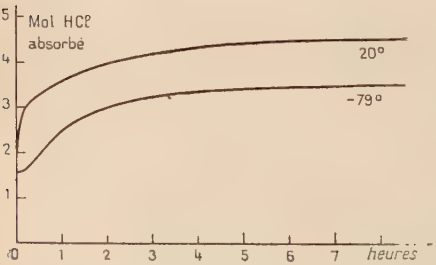


Fig. 14. — Action du gaz HCl sur le composé SiN_2H_2.

La réaction est exothermique et débute violemment, la quantité de gaz chlorhydrique fixé étant supérieure à celle prévue par la formation du composé SiN_2H_2, 2HCl. Elle évolue ensuite très lentement pendant 3 jours environ et l'équili-

bre obtenu correspond à une absorption de 5 molécules gazeuses. Pour une prise d'essai de 175 mg du composé SiN_2H_2 nous avons ainsi observé, en 73 heures, une variation de volume de 267 cm³, soit $HCl/SiN_2H_2 = 4{,}98$. L'augmentation de poids (85,2 p. 100) était très inférieure à celle évaluée d'après la fixation du gaz HCl. De plus, l'examen aux rayons X et l'analyse chimique ont montré que le produit de la réaction était uniquement du chlorure NH_4Cl.

Anal : Tr. p. 100 : N, 25,93 ; Cl, 66,13. — Calc. : N, 26,19 ; Cl, 66,28.

Le silicium a donc été éliminé au cours de la réaction, sous forme d'un composé volatil ne contenant pas d'azote, puisque ce dernier est retrouvé à l'état de chlorure d'ammonium ($NH_4Cl/SiN_2H_2 = 2{,}022$). Nous avons pu montrer par condensation des gaz résiduels qu'il s'agissait du tétrachlorure de silicium (fusion : — 70°, composition Cl Si : 4,05). En conséquence, la réaction à température ambiante peut s'écrire :

$$SiN_2H_2 + 6HCl \rightarrow SiCl_4 + 2NH_4Cl.$$

2. ***Réaction à basse température.*** — A — 79°, la tension de vapeur du tétrachlorure $SiCl_4$ étant négligeable, la variation du volume gazeux représente alors la quantité de gaz HCl réellement absorbé. La réaction débute par une fixation instantanée de gaz chlorhydrique dans le rapport $HCl/SiN_2H_2 = 1{,}5$ tr. : 1,57 ; 1,49 ; 1,53). L'absorption est ensuite extrêmement lente.

On peut mettre en évidence la formation du tétrachlorure $SiCl_4$ en éliminant l'excès de gaz HCl à — 79°, puis en portant le système à la température ambiante. Le volume gazeux recueilli correspond alors à celui du tétrachlorure évalué à partir des données analytiques. La réaction est cependant très lente puisque 35 p. 100 seulement du silicium sont transformés en $SiCl_4$ après 24 heures. L'examen aux rayons X montre enfin que le produit contient du chlorure d'ammonium.

En résumé, la réaction du système SiN_2H_2—HCl s'effectue en deux temps : une absorption instantanée de 1,5 mol. HCl par mol. SiN_2H_2, puis une fixation de gaz chlorhydrique d'autant plus lente que la température est plus basse.

3. ***Mécanisme du premier temps de la réaction.*** — On peut isoler le produit formé à condition d'opérer à basse température et d'éliminer rapidement l'excès de gaz chlorhydrique. L'augmentation de poids correspond au rapport $HCl/SiN_2H_2 = 1{,}5$ et on retrouve la totalité des éléments entrés en réaction. Il n'y a donc pas formation de tétrachlorure $SiCl_4$.

Le produit obtenu est stable sous vide, à température ambiante, et a l'aspect du composé initial SiN_2H_2. Il est constitué par un mélange de chlorure d'ammonium et d'un composé silicié amorphe aux rayons X.

Celui-ci s'hydrolyse rapidement (fig. 15_I) avec formation de silice et dégagement d'une quantité d'ammoniac définie par l'expression $(N-Cl)/Si = 0,5$ La réaction peut donc s'écrire, en donnant une valeur arbitraire x à l'expression de l'azote dans ce composé :

$$SiN_2H_2 + 1,5HCl \rightarrow (2-x)NH_4Cl + SiN_xH_{4x-4,5}Cl_{x-0,5}$$

la condition $4x - 4,5 \geqslant 0$ entraîne :

$$2 \geqslant x \geqslant 1,13 \qquad NH_4Cl \leq 0,87.$$

Nous avons étudié les produits obtenus pour des quantités de gaz chlorhydrique introduit $HCl/SiN_2H_2 < 1,5$ (0,4 et 1,3). L'analyse aux rayons X montre que le chlorure d'ammonium se forme dès le début

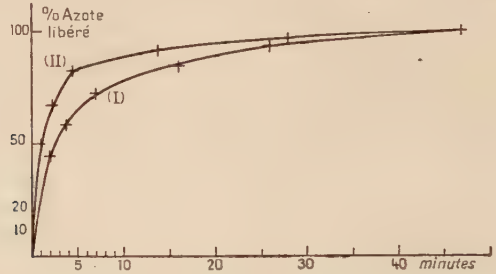


Fig. 15. — Hydrolyse des produits de chloruration de SiN_2H_2.
(I) : $HCl/SiN_2H_2 = 1,5$. — (II) : $HCl/SiN_2H_2 = 1,3$.

de la réaction. On doit donc écarter l'existence d'un chlorhydrate du composé SiN_2H_2. De plus, l'évolution de la réaction d'hydrolyse (fig. 15_{II}) révèle la présence de deux composés siliciés dont le plus stable paraît être le dérivé chloré $SiN_xH_{4x-4,5}Cl_{x-0,5}$ défini précédemment. Celui ci se forme donc à partir d'une combinaison intermédiaire dont l'hydrolyse n'est pas immédiate et qui doit être considéré, de ce fait, comme un produit de désammination de SiN_2H_2. Dans ces conditions, il est normal de penser que le premier temps de la chloruration est le résultat des deux réactions partielles :

$$SiN_2H_2 + 0,5\,HCl \rightarrow 0,5\,Si_2N_3H + 0,5\,NH_4Cl$$
$$0,5\,Si_2N_3H + HCl \rightarrow 0,5\,Si_2N_3H_3Cl_2.$$

Nous montrerons ultérieurement qu'un tel mécanisme est parfaitement justifié puisque la chloruration ménagée de SiN_2H_2 permet d'isoler ces deux phases de la réaction. Il est difficile de définir la nature de la combinaison $Si_2N_3H_3Cl_2$ ainsi formée. Nous pouvons cependant

préciser qu'il ne s'agit pas uniquement d'un chlorhydrate du composé Si_2N_3H, la présence d'un seul groupement $=NH$ étant incompatible avec la fixation de 2 mol. HCl.

4. ***Mécanisme du second temps de la réaction.*** — La formation de $SiCl_4$ est toujours accompagnée d'un changement d'aspect des résidus solides. Ceux-ci ont une consistance pâteuse, à la température ordinaire, comme s'ils avaient subi un début de fusion. On pourrait penser que ce phénomène est lié à la présence du tétrachlorure. Cependant, l'aspect semi-liquide des produits formés n'est pas modifié après extraction sous vide de $SiCl_4$. Il disparaît au contraire par refroidissement du système au-dessous de — 40° ou lorsque la chloruration est totale. Il se forme donc un composé intermédiaire, liquide de faible tension de vapeur à la température ambiante, et dont la température de fusion est de l'ordre de — 40°. Un tel composé est extrêmement sensible à l'humidité de l'air qui réagit avec dégagement de gaz chlorhydrique ; sa décomposition par l'eau est instantanée.

L'analyse ne permet pas de déterminer directement la composition de ce produit intermédiaire toujours accompagné de chlorure d'ammonium. On peut tout au plus le représenter par une formule condensée SiN_xCl_{x+a}, l'expression $a = (Cl - N)/Si$ étant seule évaluée par dosage de l'acide chlorhydrique dans la solution d'hydrolyse. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temp. réaction °C	— 79	20	20	20
$SiCl_4$ formé p. 100.	35,0	51,9	79,1	100
P. 100 Si	13,1	9,6	4,6	0
P. 100 N	20,1	19,9	21,95	25,93
P. 100 Cl	62,4	64,7	67,95	66,16
N/Si	3,077	4,157	9,567	
Cl/Si	3,774	5,339	11,618	
Phase siliciée	$SiN_xCl_{x+0,7}$	$SiN_xCl_{x+1,18}$	$SiN_xCl_{x+2,05}$	

On voit que la différence entre les quantités de chlore et d'azote liés au silicium dans les résidus de la réaction n'est pas constante. Il faut donc admettre la présence de deux composés siliciés hydrolysables dont les teneurs respectives varient au cours de la chloruration. L'étude des variations de $y = (Cl - N)/Si$ en fonction du tétrachlorure de silicium formé (fig. 16) permet de préciser la nature de ces composés.

Les points expérimentaux sont alignés sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est $y_0 = -0{,}4$. La quantité d'ammoniac libéré par hydrolyse du composé $Si_2N_3H_3Cl_2$ étant donnée par l'expression $(N - Cl)/Si = 0{,}5$, on peut en conclure que *le tétrachlorure* $SiCl_4$ *n'apparaît qu'au second temps de la réaction.*

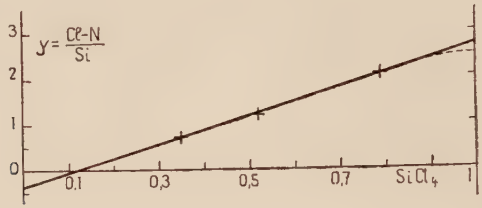


Fig. 16.

Soient A et B les quantités de composé intermédiaire et de tétrachlorure formés à un instant donné, la fraction résiduelle $1 - (A + B)$ correspondant à la combinaison $Si_2N_3H_3Cl_2$:

$SiN_{1,5}Cl$	SiN_xCl_{x+a}	$SiCl_4$
$1 - (A + B)$	A	B

La différence entre le chlore et l'azote liés au silicium dans les résidus s'écrit :

$$y = \frac{Aa - 0{,}5[1 - (A + B)]}{1 - B} = (a + 0{,}5)\frac{A}{1 - B} - 0{,}5.$$

Au cours de la réaction, A est toujours positif puisque la formation de $SiCl_4$ est liée à la présence du composé intermédiaire. La valeur de $1 - (A + B)$ tend donc vers zéro lorsque B tend vers 1. A la limite, nous avons $A = 1 - B$, ce qui entraîne $y = a$. En conséquence, l'extrapolation pour $B = 1$ de la courbe représentative des variations de y permet d'évaluer a. On en déduit la formule du composé intermédiaire avec $a \leqslant 2{,}7$:

$$SiN_xCl_{x+2,7}.$$

Sous cette forme, il y a similitude frappante avec l'hexachlorodisilazane $Si_2(NH)Cl_6$ trouvé par Schumb et Towle ([40]) dans les produits d'ammonolyse partielle du tétrachlorure de silicium. Celui-ci s'écrit en effet avec $x = 0{,}5$:

$$Si(NH)_xCl_{x+2,5}.$$

C'est un liquide de faible tension de vapeur qui bout à 34°C sous 2 mm Hg et dont la température de fusion est $-50°$. *Le composé intermédiaire correspond donc à l'hexachlorodisilazane.*

Pour évaluer la quantité d'hexachlorodisilazane à un instant donné, nous considérons que l'expression y est une fonction linéaire de B :

$$y = \frac{3A}{1 - B} - 0{,}5 = KB + y_0$$

soit :

$$A = (1 - B)\left(\frac{KB}{3} + \frac{y_0 + 0{,}5}{3}\right).$$

Les valeurs $y_0 = -0{,}4$ et $K = 3{,}1$ étant données par les caractéristiques de la droite représentée figure 16, il est alors possible de calculer A en fonction de B et, d'une façon générale, de déterminer les quantités respectives des produits formés au cours de a réaction (fig. 17). On retrouve ainsi les résultats d'analyse obtenus précédemment pour des fractions de tétrachlorure $SiCl_4$: 0,35, 0,52, et 0,79.

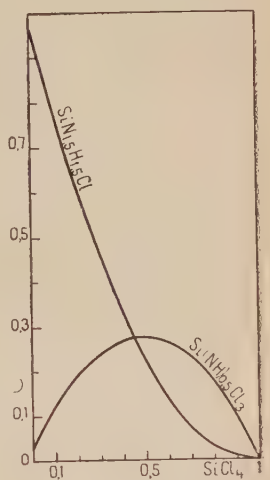


Fig. 17.

Il est remarquable que les teneurs relatives des différents composés soient indépendantes de la température pour un même degré d'avancement de la réaction. Il faut donc admettre que les réactions partielles :

(1) $$Si_2N_3H_3Cl_2 + 6HCl \rightarrow Si_2(NH)Cl_6 + 2NH_4Cl$$

et

(2) $$Si_2(NH)Cl_6 + 3HCl \rightarrow 2SiCl_4 + NH_4Cl$$

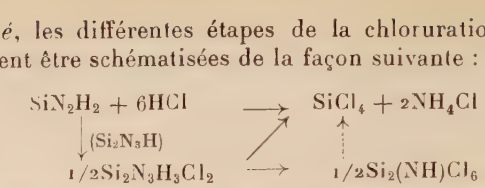
ont même énergie d'activation. Autrement dit, la formation du tétrachlorure à partir de $Si_2(NH)Cl_6$ et celle de ce composé à partir de $Si_2N_3H_3Cl_2$ suivent des processus identiques. On peut en conclure que l'hexachlorodisilazane subit une décomposition partielle :

$$3Si_2(NH)Cl_6 \rightleftarrows 4SiCl_4 + Si_2N_3H_3Cl_2$$

et que l'équilibre est déplacé dans le sens de la réaction (1), en présence d'un excès de gaz chlorhydrique. Un tel mécanisme est d'autant plus vraisemblable que Stock et ses collaborateurs (41) ont montré que le terme homologue avec l'oxygène, l'hexachlorodisiloxane, subit une décomposition partielle de même nature :

$$4Si_2OCl_6 \rightarrow 6SiCl_4 + 2SiO_2.$$

En résumé, les différentes étapes de la chloruration du composé SiN_2H_2 peuvent être schématisées de la façon suivante :



Les composés ainsi formés sont représentés par une même formule condensée : $SiN_xH_xCl_{4-2x}$, où x prend successivement les valeurs 2, 1,5, 0,5 et 0.

5. ***Mécanisme de l'ammonolyse du tétrachlorure*** $SiCl_4$. — L'action du gaz chlorhydrique sur le composé SiN_2H_2 permet d'envisager le mécanisme de l'ammonolyse du tétrachlorure de silicium sous un angle nouveau. En effet, cette réaction peut être rapprochée de la chloruration de SiN_2H_2 avec formation de $SiCl_4$. La similitude est d'autant plus frappante que le premier terme de l'ammonolyse, l'hexachlorodisilazane, correspond au stade ultime de la formation de $SiCl_4$ au cours de la réaction du système $HCl - SiN_2H_2$. Les deux réactions suivent sans nul doute un mécanisme analogue, mais dans un ordre inverse. On peut en conclure que la formation de SiN_2H_2 par ammonolyse du tétrachlorure est le résultat d'un enrichissement en azote, après neutralisation du terme intermédiaire $Si_2N_3H_3Cl_2$, et non d'une désammination de composés plus riches en azote.

En définitive, le système $SiCl_4 - SiN_2H_2$ est régi par les lois de l'équilibre chimique, la réaction évoluant dans le sens de la formation de SiN_2H_2 en présence d'ammoniac ou en sens contraire avec un excès de gaz chlorhydrique. Tout porte à croire que l'influence du chlorure d'ammonium simultanément formé doit être prépondérante aux températures où celui-ci est dissocié.

CHAPITRE III

Décomposition thermique du produit de la réaction entre l'ammoniac et les tétrahalogénures de silicium.

Par chauffage du produit d'ammonolyse de $SiCl_4$ en courant d'hydrogène au rouge sombre, Schützenberger (3) avait obtenu, en 1879, un composé de formule $Si_8N_{10}Cl_3$ ou (24) $Si_5N_6Cl_2$ qu'il supposait formé dès la température ordinaire. Toutefois, les travaux récents de Lang (42) ont montré d'une façon formelle l'existence d'une réaction secondaire,

au cours de la pyrolyse, entre le chlorure d'ammonium et le produit silicié. Nous avons étudié la stabilité du composé $Si_2N_3H_2Cl$, formé dans ces conditions, afin de comparer le produit de sa thermolyse au nitrure obtenu à partir du composé SiN_2H_2 à l'état pur.

A. — Mécanisme de la réaction du système $NH_4X - SiN_2H_2$. Existence du composé $Si_2N_3H_2Br$.

1. *Interprétation de Lang.* — Dans l'intervalle de températures 80°-150°, l'auteur observe un dégagement d'ammoniac qu'il attribue à la désammination du composé SiN_2H_2 :

$$2\,SiN_2H_2 + 4NH_4Cl \rightarrow Si_2N_3H + 8NH_4Cl + NH_3.$$

Aux températures supérieures, le chlorure NH_4Cl se sublime puis réagit à l'état dissocié sur le composé Si_2N_3H :

$$Si_2N_3H + x\,HCl + x\,NH_3 \leftrightarrows (Si_2N_3H,\ x\,HCl) + x\,NH_3.$$

Il est alors possible, par action de masse, de déplacer l'équilibre dans un sens ou dans l'autre et de purifier le composé Si_2N_3H par chauffage en courant d'ammoniac. Selon l'auteur, le chlorhydrate prenant naissance par action du gaz chlorhydrique sur ce composé à température ambiante (Si_2N_3H, HCl) est de même nature que celui formé au cours de la pyrolyse.

2. *Étude du premier temps : réaction du système* $SiN_2H_2 - NH_4X$. On chauffe 612,6 mg du mélange $SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$ en atmosphère d'azote pendant 5 jours à 110° C. Le produit obtenu accuse une perte de poids de 20 mg correspondant exactement à la quantité d'ammoniac dégagé : $NH_3/SiN_2H_2 = 0{,}522$.

Il faut donc admettre que la désammination du composé SiN_2H_2 est catalysée par le chlorure d'ammonium puisqu'en l'absence de ce dernier (Cf. fig. 12), le dégagement d'ammoniac, à même température, est très inférieur à celui prévu par la transformation :

$$2SiN_2H_2 \rightarrow Si_2N_3H + NH_3.$$

L'étude de l'absorption du gaz HCl par le produit de pyrolyse ($Si_2N_3H + 8NH_4Cl$) permet d'expliciter le rôle du chlorure d'ammonium dans la formation du composé Si_2N_3H. Un échantillon de 245,7 mg du mélange précédent, initialement sous vide, est soumis à l'action d'une quantité donnée de gaz chlorhydrique. La réaction est exothermique et débute rapidement mais l'absorption se ralentit par la suite. Après 7 heures environ à 20°, elle tend vers une limite : $HCl/Si_2N_3H = 2$.

Le composé ainsi formé $Si_2N_3H_3Cl_2$ est identique à celui obtenu par

action directe du gaz HCl sur SiN_2H_2. On vérifie donc que l'étape primaire de cette réaction est le résultat d'une désammination suivie d'une fixation de HCl :

$$SiN_2H_2 \xrightarrow{(1/2HCl)} 1/2Si_2N_3H \xrightarrow{(HCl)} 1/2Si_2N_3H_3Cl_2 + 1/2NH_4Cl.$$

Il s'ensuit que *la formation du composé Si_2N_3H, au premier temps de la pyrolyse, est due à une chloruration ménagée de SiN_2H_2*. S'agit-il d'une désammination catalysée par la formation d'un chlorhydrate intermédiaire instable ? Il faudrait supposer, dans ce cas, qu'un tel composé est encore instable à basse température puisque l'action du gaz chlorhydrique à — 79° est instantanée. Il paraît plus vraisemblable d'admettre une dépolymérisation de SiN_2H_2, suivie d'une condensation aux dépens des radicaux $—NH_2$. Ce processus n'est pas affecté par la température et, d'autre part, la formation du tétrachlorure, au second temps de la réaction du système HCl — SiN_2H_2, implique nécessairement une dépolymérisation initiale de la molécule SiN_2H_2.

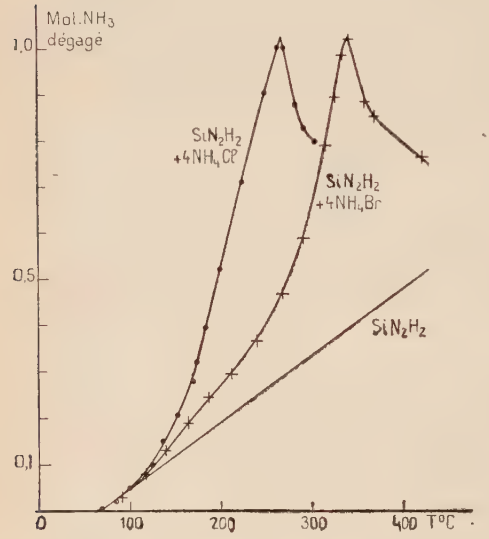


Fig. 18. — Thermolyse sous vide du mélange $4NH_4X$ — SiN_2H_2.

3. ***Second temps : la réaction du système Si_2N_3H — NH_4X*** — La pyrolyse sous vide du mélange $SiN_2H_2 + 4NH_4X$ a été étudiée en ascension linéaire de températures de 150°/heure, les pressions d'ammoniac étant transposées en molécules gazeuses et les résultats rapportés à la molécule du composé initial SiN_2H_2. La réaction, qui débute par la formation de Si_2N_3H, s'accélère au delà de 150° et 200° en présence respectivement du chlorure et du bromure d'ammonium (fig. 18). Le décalage observé correspond à celui des courbes de tension de vapeur de ces deux composés en fonction de la température. Par suite, le dégagement de l'ammoniac dans ce second temps est dû à l'action de la vapeur de l'halogénure d'ammonium.

Le dégagement maximum est obtenu pour un rapport $NH_3/SiN_2H_2 = 1{,}02$; c'est la quantité d'ammoniac prévue par la formation du chlorhydrate de Lang Si_2N_3H,HCl. On pourrait penser cependant qu'une fraction de ce composé est neutralisée par l'ammoniac ambiant et que le dégagement gazeux ne correspond pas à la valeur réelle. Aussi avons-nous étudié la pyrolyse en courant d'azote, l'ammoniac entraîné étant déterminé directement par titrimétrie. Les résultats obtenus montrent que les valeurs maxima, 1,01 et 0,98 en présence de chlorure et de bromure d'ammonium, restent les mêmes (fig. 19). L'action de la vapeur d'halogénure NH_4X sur le composé Si_2N_3H s'écrit donc :

$$Si_2N_3H + NH_4X \rightarrow NH_3 + Si_2N_3H_2X.$$

Remarque. — Les composés de ce type doivent être considérés comme des produits de dégradation des dérivés halogénés $Si_2N_3H_3X_2$. L'expérience montre en effet que la combinaison $Si_2N_3H_3Cl_2$, obtenue à température ambiante par action du gaz chlorhydrique sur le premier terme de la pyrolyse Si_2N_3H, perd une mol. HCl par chauffage à 70°-80°.

4. ***Étude du mécanisme.*** — Supposons la vapeur d'halogénure d'ammonium en équilibre avec ses constituants à un instant donné de la sublimation. Nous pouvons écrire, en présence d'un excès de NH_4X solide :

$$(NH_3)(HX) = K_c.$$

Si la formation du composé $Si_2N_3H_2X$ est liée à cet état d'équilibre, l'évolution de la réaction ne dépend que de la température et de la pression d'ammoniac.

Influence de la température. — Soit p et α la pression et la fraction dissociée des vapeurs NH_4X à température donnée. La quantité d'halogénure vapeur étant proportionnelle à p, l'évolution de la réaction doit suivre les variations de αp en fonction de la température, puisque l'on peut écrire avec $(NH_3) = Cte$:

$$(HX) = K\alpha p.$$

La vérification de ce mécanisme est seulement réalisable dans le cas du bromure d'ammonium, pour lequel les valeurs de α ont été définies (43). Nous avons comparé ci-dessous la courbe $\alpha p = f(T)$, calculée d'après les données de Smith et Calvert (44), à celle du dégagement d'ammoniac obtenue par pyrolyse en courant d'azote avec une vitesse de chauffe de 150°/heure.

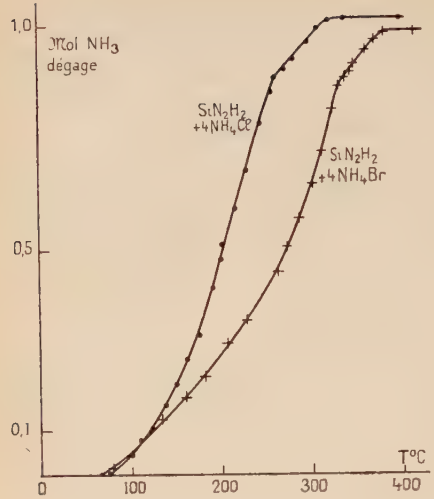


Fig. 19. — Pyrolyse du mélange $Si_2H_2 + 4NH_4X$ en courant d'azote.

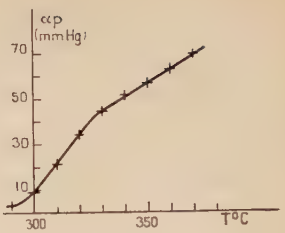


Fig. 20. — Dissociation de NH_4Br en fonction de la température.

L'allure de ces deux courbes étant la même, on vérifie que le dégagement d'ammoniac est proportionnel à la vitesse de formation de HBr dans les vapeurs du bromure d'ammonium. En particulier, le ralentissement à 330° (calc. : 325°) doit être attribué au coefficient de dissociation α qui est une fonction de la température passant par un maximum 0,378 à 320°. La nature de la réaction avec le chlorure d'ammonium étant la même, on peut affirmer que la fonction $\alpha = f(T)$ présente dans ce cas un maximum à 250°.

Influence de la pression d'ammoniac. — En régime isotherme, la vitesse de la réaction est inversement proportionnelle au dégagement de l'ammoniac puisque le produit $(HX)(NH_3) = K_c$ reste constant. Elle doit s'annuler lorsque la concentration (HX) atteint une limite correspondant à l'équilibre entre l'ammoniac, le dérivé halogéné et les vapeurs dissociées de NH_4X. L'existence d'un tel état d'équilibre a été vérifiée lors de la pyrolyse de 1,58 g du mélange $SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$, sous vide à 195°. Le dégagement d'ammoniac, rapide au début, se stabilise en quelques heures pour une pression de 150 mm Hg, bien que la réaction soit incomplète ($NH_3/SiN_2H_2 = 0,6$). En portant le système à 208°, on observe un nouveau dégagement correspondant à $NH_3/SiN_2H_2 = 0,69$. La pression reste alors constante pendant toute la durée de la sublimation (50 heures), puis l'absorption de l'ammoniac par le produit formé s'effectue très lentement.

En résumé, on confirme l'hypothèse de Lang suivant laquelle la réaction du système $Si_2N_3H - NH_4Cl$ est due à l'action des vapeurs

dissociées du chlorure d'ammonium. Nous avons étendu cette étude au système Si_2N_3H — NH_4Br et montré, dans le cas général, que le produit de la réaction a pour formule $Si_2N_3H_2X$. Enfin, nous avons précisé le mécanisme de la formation du composé Si_2N_3H : c'est une désamination catalysée par l'halogénure NH_4X, dont l'origine paraît être la dépolymérisation de la molécule $(SiN_2H_2)_x$.

B. — Préparation des composés du type $Si_2N_3H_2X$.

Les conditions optima de préparation sont réalisées par décomposition thermique en atmosphère inerte du mélange $SiN_2H_2 + 4NH_4X$, l'ammoniac dégagé étant fixé par de l'acide sulfurique concentré.

Dans la pratique, on opère sous une pression d'azote de 200 mm Hg, à des températures de 200° pour $Si_2N_3H_2Cl$ et 250° pour $Si_2N_3H_2Br$. On obtient dans les deux cas une poudre blanche, très fine, amorphe aux rayons X, dont la stabilité à l'air n'est qu'apparente. L'eau réagit en effet avec formation de fumées blanches d'halogénure d'ammonium, suivie d'un dégagement d'ammoniac qui se prolonge pendant plusieurs heures ; à chaud, la décomposition se fait en quelques minutes. Les dosages de l'azote, de l'halogène et de la silice dans la solution d'hydrolyse ont donné les résultats suivants :

	$Si_2N_3H_2Cl$			$Si_2N_3H_2Br$		
	Si	N	Cl	Si	N	Br
Tr. p. 100 :	41,5	30,6	26,1	31,4	23,2	44,0
Calc. p. 100 :	41,4	31,0	26,1	31,2	23,2	44,4

C. — Décomposition thermique de $Si_2N_3H_2X$. Existence des composés du type Si_3N_4HX.

1. — *Essais préliminaires.* — On sait que le dégagement d'ammoniac, obtenu à 325° et 380° par pyrolyse en courant d'azote des mélanges $SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$ et $SiN_2H_2 + 4NH_4Br$, s'interprète par la formation des composés du type $Si_2N_3H_2X$ (Cf. fig. 19). En prolongeant la chauffe au delà de ces températures, on observe, à partir de 425°-450°, un départ de HCl ou de HBr que l'on peut mettre en évidence par le caractère acide des gaz entraînés. Nous avons cherché à déterminer la quantité d'halogène ainsi libéré.

La décomposition étant très lente, il faut chauffer au-dessus de 900° pour réaliser l'expérience en temps convenable. Or, à ces températures,

le gaz bromhydrique se dissocie partiellement et les résultats ne sont valables que dans le cas du système $SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$. Ils montrent que les deux tiers seulement de l'halogène du composé $Si_2N_3H_2Cl$ sont récupérés à l'état de gaz chlorhydrique. On pourrait penser que la décomposition est incomplète et que la différence correspond au chlore du produit final. En fait, il ne reste pratiquement plus d'halogène dans le résidu de pyrolyse (*) :

Tr. p. 100 : Si, 58,1 ; N, 38,9 ; Cl. 1,5,

soit :

N/Si : 4,03/3 et Cl/Si : 0,020.

Ce produit a la composition du nitrure Si_3N_4. Aussi faut-il admettre que le dégagement de gaz chlorhydrique se fait aux dépens d'un composé intermédiaire Si_3N_4HCl, lequel doit se former par décomposition de $Si_2N_3H_2Cl$ avec départ de chlorure d'ammonium seulement.

2. — ***Décomposition en régime isotherme.*** — La décomposition isotherme du mélange $SiN_2H_2 + 4NH_4X$ est effectuée, sous une pression

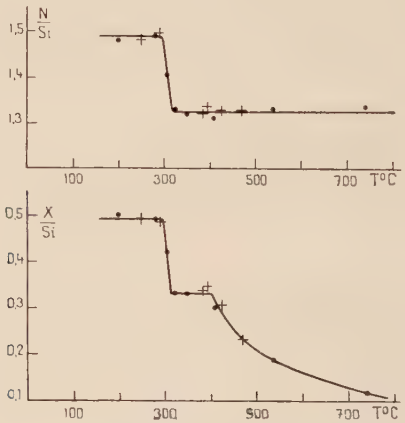


Fig. 21. — Composition des produits de pyrolyse.
+ système : $SiN_2H_2 + 4NH_4Br$;
. système : $SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$.

d'azote de 200 mm Hg, en l'absence d'ammoniac (absorption par SO_4H_2 conc). L'appareil utilisé est celui de la figure 11, l'échantillonnage et les pesées à l'abri de l'air étant réalisés suivant la technique habituelle. Une prise d'essai d'environ un gramme est alors portée à la température de réglage avec une vitesse de 150°/heure. Après 36 heures de

(*) En courant d'azote pendant 6 heures à 950°.

chauffe et refroidissement, les résidus de la pyrolyse sont pesés et analysés.

La représentation graphique de l'ensemble de nos résultats permet de définir le mécanisme de la décomposition thermique de $Si_2N_3H_2X$. On distingue en effet (fig. 21) :

— au-dessous de 300°, la formation d'un composé de formule :

$$Si_2N_3H_2X \quad (N/Si = 1{,}49 ; \ X/Si = 0{,}49) ;$$

— dans l'intervalle 300°-400°, un palier intermédiaire correspondant à un composé défini ($N/Si = 1{,}325$; $X/Si = 0{,}33$). Celui-ci s'obtient avec départ d'azote et d'halogène dans le rapport $N/X = 1$:

$$3Si_2N_3H_2X \rightarrow NH_4X + 2Si_3N_4HX ;$$

— aux températures supérieures à 400°, une décomposition avec dégagement d'halogénure d'hydrogène :

$$Si_3N_4HX \rightarrow HX + Si_3N_4.$$

Le terme final de la pyrolyse est donc le nitrure Si_3N_4. Dans la pratique, l'élimination de l'halogène étant extrêmement lente, il ne peut être préparé à l'état pur qu'aux environs de 1 000°.

3. ***Les composés du type*** Si_3N_4HX. — Ils sont tous amorphes aux rayons X et ont l'aspect des composés $Si_2N_3H_2X$, à partir desquels on peut les obtenir à 300°. Leur réaction d'hydrolyse est cependant moins vive, la décomposition au voisinage de l'ébullition demandant 3 heures. Ces composés ne sont pas des produits d'addition, chlorhydrate ou bromhydrate dont le type de liaison impliquerait une stabilité beaucoup moins grande. Nous pensons, au contraire, que l'halogène est fixé directement au silicium de la molécule comme paraissent le confirmer les expériences suivantes.

Action de l'ammoniac. — Reprenons l'étude de la thermolyse sous vide dans des conditions de températures telles que la combinaison Si_3N_4HX puisse seule exister. Après sublimation de l'halogénure d'ammonium, on remarque une absorption lente de l'ammoniac par Si_3N_4HX, la quantité résiduelle à l'équilibre étant très inférieure à celle prévue uniquement par saturation de l'halogène de ce composé.

N°s	Prise d'essai mg	T °C	Temps heures	NH_3 résiduel cm^3	NH_3/SiN_2H_2	
	$SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$:					
1	614,4	565	41	10,4	0,340	moy. : 0,35
2	570,9	425	73	9,3	0,327	
	$SiN_2H_2 + 4NH_4Br$:					
3	870,1	420	79	27,6	0,385	

L'analyse des résidus, après refroidissement puis extraction sous vide de l'ammoniac en excès, permet de vérifier ces résultats.

(Essai n° 1). — Tr. p. 100 : Si, 53,6 ; N, 43,9 ; Cl, 1,8.
N/Si, 4,93/3.

Comparée au dégagement maximum ($NH_3/SiN_2H_2 = 1$), la quantité d'ammoniac résiduel montre qu'il y a absorption de 2/3 mol. NH_3 soit le double de la quantité prévue. On peut donc écrire :

$$Si_3N_4HX + 2NH_3 \rightarrow NH_4X + Si_3N_5H_3$$

L'existence d'un ammoniacate du nitrure Si_3N_4 étant exclue, il faut admettre que chaque atome d'halogène de la molécule Si_3N_4HX est remplacé par un groupement $—NH_2$ en présence d'ammoniac.

Remarque. — L'ammonolyse des composés Si_3N_4HX avec formation de la molécule $Si_3N_5H_3$ doit être rapprochée de celle des tétrahalogénures SiX_4 : c'est vraisemblablement selon un même mécanisme que se forme SiN_2H_2 par neutralisation du terme intermédiaire $Si_2N_3H_3X_2$. *La combinaison $Si_3N_5H_3$ appartient donc à une nouvelle famille de composés azotés du silicium.* On obtient en effet, par chauffage en courant d'azote, un nouveau composé stable jusqu'à plus de 600° qui répond à la formule Si_2N_3H. C'est ce composé que Lang (42) a mis en évidence par thermolyse du mélange $SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$ en présence d'ammoniac puis refroidissement en courant d'azote. Un tel composé ne fixe qu'une molécule de gaz HCl à la température ordinaire (42). Ses propriétés sont donc bien différentes de celles du produit de même formule obtenu au premier temps de la pyrolyse de $SiN_2H_2 + 4NH_4X$.

CHAPITRE IV

Le nitrure Si_3N_4. Cristallisation à hautes températures.

Le nitrure Si_3N_4, obtenu à 1 000°, est une poudre blanche amorphe aux rayons X, comme tous les composés azotés du silicium issus des tétrahalogénures. Sa stabilité chimique est cependant plus grande. L'eau et les acides dilués sont sans action sur lui, même à chaud. Les lessives alcalines bouillantes l'attaquent mais la dissolution totale est longue ; il en est de même avec l'acide sulfurique concentré. Seuls les procédés d'attaque par voie sèche permettent une décomposition facile de ce nitrure, bien que le gaz chlorhydrique, le chlore et l'ammoniac ne réagissent pas sur lui. Enfin, la combustion par le mélange $CrO_4Pb — PbO$ s'effectue dès 600° avec dégagement d'azote élémentaire.

Ces propriétés se rapprochent de celles du composé de même formule préparé par action directe de l'azote ou de l'ammoniac sur le silicium, bien que ce dernier soit chimiquement plus stable. On peut donc penser que les deux nitrures sont identiques et que leur différence de réactivité est due à un degré de perfection différent du réseau cristallin. Aussi avons-nous cherché à obtenir la cristallisation du « nitrure amorphe » à hautes températures.

Un échantillon de ce nitrure est porté à 1 450°, en atmosphère d'azote très sec et exempt d'oxygène, dans l'appareil de la figure 1. Le produit obtenu après 8 heures de chauffe à cette température ne paraît pas avoir subi de transformation. L'analyse aux rayons X permet cependant de mettre en évidence un début de cristallisation. On distingue en effet, sur les diagrammes de poudre, un ensemble de raies de faible intensité correspondant exactement aux raies les plus intenses du spectre de Si_3N_4. Il suffirait donc de prolonger la durée du recuit à ces températures pour obtenir un corps parfaitement cristallisé.

En conclusion, le terme final de la décomposition thermique du produit d'ammonolyse des tétrahalogénures est identique au nitrure Si_3N_4 issu de la réaction du système silicium-azote à hautes températures.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous nous sommes proposé de définir les nitrures de silicium éventuellement formés par synthèse directe et à partir des tétrahalogénures SiX_4.

I

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude du système silicium-azote. La réaction débute à 1 240° ± 10° C puis évolue très lentement jusqu'à 1 315° ; elle suit une loi logarithmique aux températures supérieures, mais la nitruration n'est complète qu'au delà de 1 385° où l'évolution chronométrique est alors linéaire.

Le nitrure Si_3N_4 ainsi obtenu est une poudre blanche, de masse spécifique 3,12 g/cm³. Il est isomorphe du nitrure de germanium Ge_3N_4 et appartient au système orthorhombique de paramètres cristallins :

$$a = 13{,}14\ \text{Å} ; \qquad b = 8{,}60\ \text{Å} ; \qquad c = 7.74\ \text{Å}.$$

Le nitrure de silicium est caractérisé par une très grande résistance aux agents chimiques. Les lessives alcalines sont sans action sur lui et les acides sulfurique et fluorhydrique concentrés l'attaquent difficilement. Seules des méthodes d'attaque par voie sèche permettent de réaliser pratiquement sa décomposition. Les oxydes métalliques ne réagis-

sent qu'à la température de leur dissociation, cette propriété permettant le dosage de l'azote par combustion sous vide au moyen de l'oxyde de plomb ou du bioxyde de sodium.

Nous avons montré, enfin, que les composés Si_2N_3 et SiN, signalés autrefois par Weiss et Engelhardt, ne se forment pas.

II

L'étude de la réaction du système $SiX_4 - NH_3$, des composés formés et de leurs désamminations successives en fonction de la température, fait l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

A) Nous avons d'abord vérifié que l'action de l'ammoniac sur les tétrahalogénures de silicium s'écrit :

$$SiX_4 + 6NH_3 \rightarrow SiN_2H_2 + 4NH_4X.$$

L'étude systématique de cette réaction à basse température a éliminé la possibilité d'existence de composés plus riches en azote que SiN_2H_2, silicitétramide $Si(NH_2)_4$ ou siliciimidodiamide $Si(NH)(NH_2)_2$. Elle a permis par ailleurs de compléter les données relatives aux ammoniacates du bromure d'ammonium.

B) Le composé SiN_2H_2 doit être purifié par lavages à l'ammoniac liquide. Toutefois, la solubilité du bromure d'ammonium étant plus grande que celle du chlorure, il est recommandé d'utiliser le tétrabromure $SiBr_4$ pour sa préparation. On obtient ainsi une poudre blanche, extrêmement sensible à la moindre humidité et amorphe aux rayons X. Nous avons mis en évidence trois autres propriétés inédites :

1. La fixation réversible de l'ammoniac qui obéit aux lois de l'adsorption, la saturation étant obtenue pour un rapport $NH_3/SiN_2H_2 = 1$.

2. L'instabilité de la molécule qui se décompose dès 75° avec dégagement irréversible d'ammoniac. Au delà de 550° on obtient un composé azoté, exempt d'hydrogène, de formule Si_3N_4.

3. L'action du gaz chlorhydrique conduisant à la formation du tétrachlorure de silicium :

$$SiN_2H_2 + 6HCl \rightarrow 2NH_4Cl + SiCl_4.$$

L'étude systématique de la réaction à basse température montre que le tétrachlorure n'apparaît lentement qu'après une fixation instantanée de gaz HCl dans le rapport $HCl/SiN_2H_2 = 1{,}5$. Cette première phase doit être considérée comme le résultat d'une désammination suivie de la fixation de gaz chlorhydrique sur le produit formé :

$$2SiN_2H_2 + HCl \rightarrow Si_2N_3H + NH_4Cl,$$
$$Si_2N_3H + 2HCl \rightarrow Si_2N_3H_3Cl_2.$$

Le mécanisme de la chloruration dans le second temps est complexe. Il se forme un composé intermédiaire, liquide de faible tension de

vapeur à 20°, correspondant à l'hexachlorodisilazane $Si_2(NH)Cl_6$, et nous avons montré que la formation du tétrachlorure $SiCl_4$ est liée à la dissociation partielle de ce composé avec régénération de la molécule $Si_2N_3H_3Cl_2$:

$$Si_2N_3H_3Cl_2 + 6HCl \rightarrow Si_2(NH)Cl_6 + 2NH_4Cl,$$
$$Si_2(NH)Cl_6 \lesssim 4/3\ SiCl_4 + 1/3\ Si_2N_3H_3Cl_2.$$

L'action du gaz chlorhydrique sur le composé SiN_2H_2 permet d'interpréter le mécanisme de l'ammonolyse des tétrahalogénures de silicium. Cette réaction se produit en effet dans un ordre inverse de la précédente, comme le montre la présence de l'hexachlorodisilazane dans les résidus d'ammonolyse partielle du tétrachlorure. On en conclut que la formation de SiN_2H_2 est due, non pas à une désammination de composés plus riches en azote, mais à une neutralisation par l'ammoniac du terme intermédiaire $Si_2N_3H_3X_2$ suivie d'un enrichissement en azote.

C) Le dernier chapitre de ce travail est consacré à l'influence de l'halogénure d'ammonium sur la décomposition de SiN_2H_2. Nous avons vérifié la formation du « chlorhydrate » de Lang, $Si_2N_3H_2Cl$, au cours de la pyrolyse du mélange $SiN_2H_2 + 4NH_4Cl$. Le mécanisme proposé par l'auteur a été développé en suivant l'évolution de la réaction par mesure du dégagement d'ammoniac et en comparant les résultats obtenus à ceux de l'étude du système $SiN_2H_2 - NH_4Br$. Il ressort de nos expériences que :

1° la désammination avec formation du composé Si_2N_3H, aux températures inférieures à la température de sublimation de l'halogénure NH_4X, est de même nature que celle envisagée au premier temps de la réaction entre les composés SiN_2H_2 et HCl. Il s'agit là d'une chloruration ou d'une bromuration ménagée entraînant la dépolymérisation de la molécule $(SiN_2H_2)_x$;

2° l'halogénure réagit ensuite à l'état dissocié pendant sa sublimation pour donner naissance aux composés du type $Si_2N_3H_2X$, lesquels doivent être considérés comme des produits de dégradation du terme intermédiaire $Si_2N_3H_3X_2$.

$$2SiN_2H_2 \rightarrow NH_3 + Si_2N_3H,$$
$$Si_2N_3H + (NH_3, HX) \rightarrow NH_3 + Si_2N_3H_2X.$$

Au-dessus de 300°, la décomposition se poursuit avec départ d'halogénure d'ammonium :

$$3Si_2N_3H_2X \rightarrow NH_4X + 2Si_3N_4HX.$$

Les dérivés halogénés ainsi formés sont peu sensibles à l'hydrolyse et ne peuvent être considérés comme des produits d'addition Si_3N_4,HX. Leur neutralisation par l'ammoniac est suivie d'un enrichissement en azote avec formation d'une nouvelle famille de composés azotés dont

le terme initial a pour formule $Si_3N_5H_3$. Leur décomposition aux températures élevées s'écrit :

$$Si_3N_4HX \rightarrow HX + Si_3N_4.$$

Le produit final de la thermolyse Si_3N_4 est une poudre blanche non hydrolysable, amorphe aux rayons X, mais qui cristallise lentement en atmosphère d'azote à 1 450°. Son diagramme de poudre correspond alors à celui du nitrure obtenu par combinaison directe de l'azote ou de l'ammoniac sur le silicium à hautes températures.

En conclusion, les deux méthodes de préparation envisagées dans cette étude conduisent à un seul nitrure de silicium Si_3N_4.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Deville et F. Woehler. — *Liebigs ann.*, 1859, **110**, 248.
(2) A. Geuther. — *J. Prakt. Chem.*, 1865, **95**, 424.
(3) P. Schützenberger. — *C. R.*, 1879, **89**, 644.
(4) L. Weiss et T. Engelhardt. — *Z. anorg. Chem.*, 1910, **65**, 38.
(5) H. Funk. — *Z. anorg. Chem.*, 1924, **133**, 67.
(6) E. Friedrich et L. Sittig. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **143**, 293.
(7) C. Matignon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1913, **13**, 791.
(8) W. Hincke et L. Brantley. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 48.
(9) S. I. Satô. — *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, 1938, **34**, 144.
(10) A. Nasini et A. Cavallini. — *Cong. int. quim. pura apl.*, 1934, 280.
(11) J.-C. Hutter. — *Ann. Chim.*, 1953 [3], **8**, 450.
(12) N. Pilling et R. Bedworth. — *J. Inst. Met.*, 1923, **29**, 529.
(13) W. Vernon, E. Akeroyd et E. Stroud. — *J. Inst. Met.*, 1939, **65**, 301.
(14) K. Becker et F. Ebert. — *Z. Physik*, 1925, **31**, 268.
(15) W. Leslie, K. Carroll et R. Fisher. — *J. Metals*, 1952, **4**, 204.
(16) R. Juza et H. Hahn. — *Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 125.
(17) Tyou, Vanstiphout et Lacomble. — *Rev. Univ. mines Belg.*, 1956, **12**, 641.
(18) J. Collins et R. Gerby. — *J. Metals*, 1955, **7**, 512.
(19) P. Klinger. — *Arch. Eisenhüttewes.*, 1931, **5**, 29.
(20) P. Rocquet et M. Olette. — *Rev. de Métallurgie*, 1952, **49**, 221.
(21) E. Vigouroux. — *Ann. Chim. Phys.*, 1897 [7], **12**, 43.
(22) M. Persoz. — *Ann. Chim. Phys.*, 1830 [2], **44**, 315.
(23) H. Deville et F. Wœhler. — *Pogg. Ann.*, 1857, **102**, 317.
(24) P. Schützenberger et A. Colson. — *C. R.*, 1881, **92**, 1510.
(25) A.-J. Besson. — *C. R.*, 1890, **110**, 240.
(26) L. Gattermann. — *Ber.*, 1889, **22**, 194.
(27) E. Vigouroux et Hugot. — *C. R.*, 1903, **136**, 1670.
(28) M. Blix et W. Wirbelauer. — *Ber.*, 1903, **36**, 4225.
(29) F. Lengfeld. — *Ann. Chem.*, 1899, **21**, 531.
(30) A. Stock et C. Somiesky. — *Ber.*, 1920, **54**, 755.
(31) A. Stock et F. Zeidler. — *Ber.*, 1923, **56**, 986.

(32) G. Fowles et F. Pollard. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4978.
(33) E. Lay. — *Inaug. Dissert., Münich*, 1910, **17**.
(34) E. Pohland. — *Z. anorg. Chem.*, 1931, **291**, 265.
(35) M. L. Troost. — *C. R.*, 1881, **92**, 715.
(36) H. W. Roozeboom. — *Z. Physik Chem.*, 1888, **2**, 460.
(37) J. Kendall et J. Davidson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1140.
(38) G. Spacu et P. Voichescu. — *Z. anorg. Chem.*, 1937, **233**, 197.
(39) G. W. Watt et W. R. McBride. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1307.
(40) W. C. Schumb et H. Towle. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6085.
(41) A. Stock, C. Somiesky et R. Wintgen. — *Ber.*, 1917, **50**, 1754.
(42) J. Lang. — *Ann. Chimie*, 1956 [13], **1**, 745.
(43) A. Smith et R. Lombard. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 38.
(44) A. Smith et R. Calvert. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 1363.

(Travail effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut Catholique, Paris)

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant:* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3990. — 8-1959.

RÉACTIONS DANS LE TRIFLUORURE DE BROME. SUR QUELQUES SELS FLUORÉS DE NITROSONIUM (*)

Par Pierre BOUY

INTRODUCTION

La chimie des solvants non aqueux a débuté il y a une cinquantaine d'années avec les travaux de Cady (1897), de Franklin et Krause (1898) dans l'ammoniac liquide, puis de Walden et Centnerszwer (1899) avec l'anhydride sulfureux. Mais c'est surtout depuis une vingtaine d'années que cette branche importante de la chimie minérale a pris une extension réelle.

Les solvants fluorés avaient fait l'objet de travaux, surtout le fluorure d'hydrogène, analogue à l'eau (Fredenhagen, 1931). Toutefois, dans les dernières années, c'est le trifluorure de brome BrF_3 qui devait retenir l'attention des chercheurs. Ce corps tient à l'heure actuelle une place de choix parmi les solvants susceptibles de subir une ionisation propre et de provoquer une dissociation électrolytique des corps dissous. Cela est dû à l'ensemble de ses caractères physiques rappelés dans le tableau I, par comparaison à ceux de l'eau.

Tableau I

	BrF_3	H_2O
Point de fusion	8°8 C	0° C
Point d'ébullition	127° C	100° C
Volume moléculaire	48,2 à 8°8	18,8 à 0°
Conductibilité électrique (ohm^{-1} cm^{-1})	$8{,}10^{-3}$ à 25°	$6{,}10^{-8}$ à 25°
Chaleur de fusion	20,97 cal/g	79,1 cal/g
Constante cryoscopique (mol/1 000 g)	7,53	1,86
Pression de vapeur à 20°	7,4 mm Hg	17,5 mm Hg
Constante de Trouton	25,3 cal/°	26,1 cal/°
Constante diélectrique	—	81

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue en 1959 devant la Commission d'examen.

Il ressort de ce tableau que le domaine liquide de BrF_3 est très comparable à celui de l'eau et que la tension de vapeur est faible à 20°. Ceci est important pour un solvant dont l'agressivité limite les possibilités opératoires. Le pouvoir solvant est très bon ; il n'est restreint que par la grande réactivité. De nombreux travaux ont été effectués dans ce milieu : action de BrF_3 sur les oxydes et les oxy-sels, puis sur les halogénures — mise en évidence des brome-tétrafluorures alcalins $K(BrF_4)$, $Na(BrF_4)$... et alcalino terreux — qui possèdent des propriétés basiques envers des composés du type SnF_4, SbF_5, AuF_3... qui sont alors acides. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des « sels » nouveaux, de dégager des méthodes simples de préparation.

H. J. Emeleus, A. G. Sharpe, A. A. Woolf, A. A. Banks (1949) sont les principaux artisans de cette étude.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux dérivés de nitrosonium, c'est-à-dire aux sels dont le cation est NO^+, l'anion étant de la forme $M_VF_6^-$ ou $M_{IV}F_6^=$. Ces sels ont fait l'objet d'une étude de A. A. Woolf. Ce dernier a envisagé l'existence en solution d'une base « $NO(BrF_4)$ » qui donnait naissance à ces « sels » par union aux « acides » métalliques avec élimination du solvant. La formation de cette base a été aussi envisagée dans la solvolyse de certains dérivés tels que $(NO)_2TiF_6$. Mais les techniques utilisées par les auteurs précédemment cités ne leur ont pas permis de mettre cette « base » en évidence.

Nous l'avons isolée et identifiée et nous avons étudié quelques-unes de ses propriétés tant physiques que chimiques.

Notre travail est en trois parties :

La première partie décrit l'appareillage et les techniques utilisées pour la production du fluor et du trifluorure de brome ; nous avons réalisé une cellule rappelant celle de Lebeau et Damiens, bien adaptée à nos besoins. Les phénomènes de polarisation du diaphragme nous ont amenés à trouver une solution nouvelle dans ce domaine ; un diaphragme de plastique fluoré a été utilisé avec succès.

La préparation du trifluorure de brome a été conduite de manière à obtenir directement un produit pur.

La seconde partie décrit la préparation du brome-tétrafluorure de nitrosonium, et en donne quelques propriétés physiques avec une idée de sa structure.

Enfin, la troisième partie met en valeur les propriétés basiques de $NOBrF_4$ en solution dans le trifluorure de brome considéré comme milieu ionisant : préparation de sels dérivant du silicium, du germanium, de l'étain, du titane et du manganèse. Pour quelques-uns de ces sels, notre travail comporte une étude conductimétrique.

CHAPITRE PREMIER

Préparation du fluor.

Depuis la découverte du fluor par Moissan en 1886 (1), diverses cellules à électrolyse ont été décrites. On peut classer en trois groupes les techniques permettant la génération du fluor.

a) **Électrolyse à une température voisine de — 20°.** — C'est la méthode de Moissan (2) qui utilise un électrolyte très riche en acide fluorhydrique, environ KF + 12HF.

b) **Électrolyse à température comprise entre 70° et 100°.** — Elle met en œuvre un électrolyte de composition variant de KF, 3HF à KF, 2HF. Elle a été développée par Lebeau et Damiens (3). Le bain fond aux environs de 70°. Le point de fusion varie relativement peu avec la teneur en HF. On peut utiliser un récipient de cuivre et une anode de nickel.

c) **Électrolyse au voisinage de 250°.** — Elle utilise le fluorure acide de potassium KHF_2 ou KF, HF qui est un produit industriel. Les seules difficultés proviennent de la tenue de l'appareillage en milieu corrosif et aux température de 250°-300° C que nécessite la fusion de l'électrolyte. Les cellules sont en cuivre ou mieux en acier ou en alliage à base de magnésium, les anodes sont en graphite. Ce type de cellule est d'un usage moins courant au laboratoire.

A l'heure actuelle, c'est l'électrolyse à des températures comprises entre 70° et 100° qui semble s'être imposée comme méthode de laboratoire. C'est elle que nous avons utilisée. Elle possède de nombreux avantages :

— grande souplesse dans la conduite : domaine étendu aussi bien en température (70° à 100°) qu'en concentration (de KF, 3HF à KF, 2HF) ;

— absence de phénomènes notables de polarisation : le seul inconvénient de ce procédé réside dans l'usure de l'anode et dans la contamination du bain qui en résulte.

---

(1) Moissan, *C. R.*, 1886, **102**, 1543 et 1886, **103**, 202, 256.
(2) Moissan, *Ann. Chim. et Phys.*, 1887 [6], **12**, 508 et 1891 [6], **24**, 226.
(3) Lebeau et Damiens, *C. R.*, 1925, **181**, 917.

Nous avons employé une cellule du type Lebeau et Damiens que nous avons assez considérablement modifiée pour tenir compte des nécessités de notre étude.

Cette cellule a été entièrement construite au laboratoire. Pour sa description, on se reportera aux schémas 1 et 2. Le cliché I en donne une vue d'ensemble.

Description de la cellule.

a) **Corps.** — Il est constitué par un cylindre de cuivre de 98 mm de diamètre extérieur et de 250 mm de haut, épaisseur de la paroi : 3 mm. Un fond de cuivre de même épaisseur est rapporté par une brasure à l'argent. Le sommet de ce cylindre est enserré dans une couronne de laiton de 20 mm de large et de 15 mm de haut. Cette couronne est munie de huit goujons filetés destinés à la fixation du couvercle. Le couvercle en laiton porte les diverses parties constitutives de la cellule. Un joint de polytétrafluoréthylène (téflon) (*) de 2 mm en assure l'étanchéité. La contenance de la cellule est de 1 500 cm^3 d'électrolyte, soit environ 3 000 g.

b) **Anode.** — C'est une tige de nickel de 16 mm de diamètre, 400 mm de longueur, entourée d'une cloche avec isolement par une pièce de téflon. Au fur et à mesure de la consommation de l'anode, la partie inférieure est rectifiée et l'ensemble est descendu dans le bain, à la main.

(*) Deux plastiques peuvent être utilisés pour la manipulation du fluor au-dessous de 150° :

— le polytétrafluoréthylène $(CF_2 — CF_2)_n$ commercialisé sous les noms de téflon, algoflon, gaflon. Dans la suite de notre exposé nous utiliserons le nom le plus courant : téflon, à la place de polytétrafluoréthylène ;

— le polychlortrifluoréthylène $(CF_2 — CFCl)_n$ translucide, commercialisé sous les noms de Kel-F ou hostaflon. Nous utiliserons le terme d'hostaflon pour désigner cette matière plastique.

Fig. 1.

1) Anode. — 2) Écrou de fixation de l'anode. — 3) Tubulure d'arrivée de l'azote de dilution ou de balayage. — 4) Tubulure d'arrivée du gaz carbonique. — 5) Couvercle de la cellule. — 6) Joint de téflon. — 7) Dispositif de contrôle du niveau du bain. — 8) Tube supportant la cathode. — 9) Bouchon de téflon fermant l'extrémité inférieure du diaphragme. — 10) Corps de la cellule. — 11) Joint de téflon assurant l'isolement de l'anode et l'étanchéité du compartiment anodique. — 12) Renfort en laiton des tubulures des circuits de fluor et d'azote. — 13) Tubulure de départ du fluor. — 14) Tubulure de départ de l'hydrogène. — 15) Vis de fixation du couvercle. — 16) Couronne de laiton. — 17) Bague isolante de téflon. — 18) Cathode. — 19) Diaphragme. — 20) Fond de la cellule.

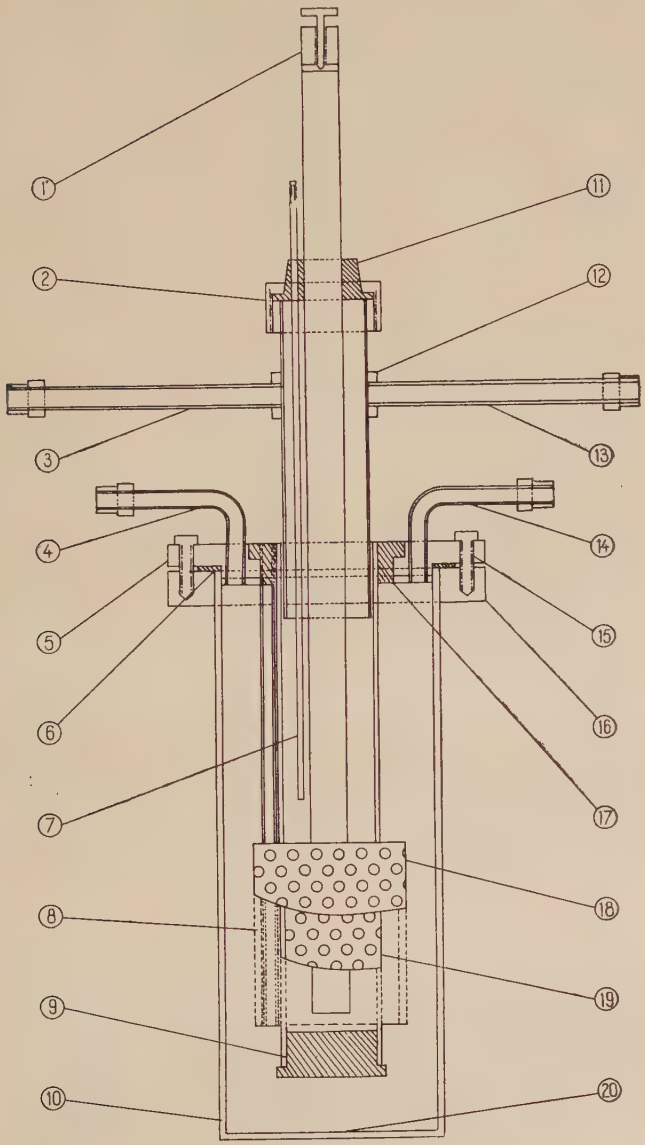


Fig. 1.

c) **Cathode.** — Elle comprend principalement un panier de cuivre de 60 mm de diamètre et de 80 mm de hauteur. Cette cathode entoure le diaphragme, elle est percée de trous pour permettre à l'électrolyte de la traverser librement. Le corps de la cellule ainsi que les dispositifs plongeant dans le compartiment cathodique (gaine thermométrique)

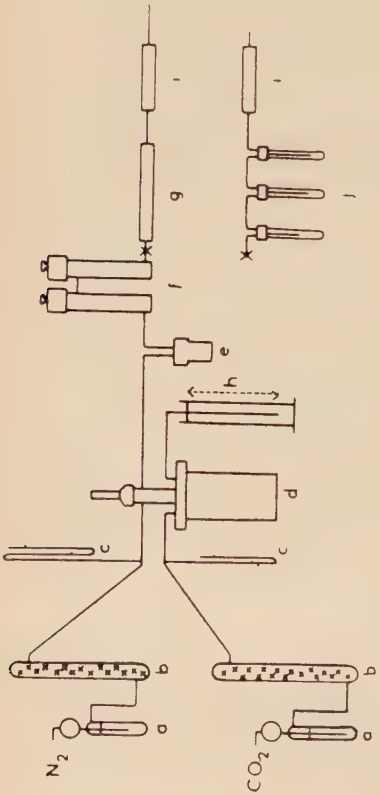


Fig. 2.

a) Compte-bulles à acide sulfurique. — *b*) Colonnes desséchantes (anhydride phosphorique). — *c*) Manomètres garnis d'huile de polychlortrifluoréthylène. — *d*) Cellule. — *e*) Piège à — 80°. — *f*) Colonnes de fluorure de sodium. — *g*) Tube à réaction. — *h*) Hauteur de la colonne d'eau créant une surpression dans le circuit d'hydrogène. — *i*) Tube de garde rempli de KF. — *j*) Barboteurs d'hostaflon pour la préparation de BrF_3.

sont reliés au pôle négatif du générateur de courant et constituent de ce fait autant de cathodes secondaires.

L'hydrogène dégagé à la cathode se rassemble au-dessus du bain où il est balayé par un courant de gaz carbonique sec. A cet effet, quatre tubulures de cuivre (diamètre intérieur 4 mm) sont ménagées dans le couvercle de la cellule. Deux de ces tubulures introduisent le gaz carbonique tandis que les deux autres, qui leur sont diamétralement opposées respectivement, évacuent le mélange des gaz.

d) **Cloche anodique.** — C'est un tube de cuivre de 38 mm de diamètre et 150 mm de haut. Elle est isolée de l'anode d'une part, du compartiment cathodique d'autre part, par deux pièces tournées dans une barre de téflon ; ce plastique est encore suffisamment rigide à la température où l'on opère pour assurer le maintien des pièces métalliques.

Cette cloche est munie de deux tubes de cuivre (diamètre intérieur 8 mm, diamètre extérieur 10 mm, long 120 mm) rapportés par brasure. L'axe commun de ces deux tubes est parallèle au couvercle de la cellule et, à 70 mm environ de ce dernier, l'un d'eux introduit l'azote sec pour la dilution du fluor ou pour le balayage, l'autre conduit le fluor vers le dispositif de purification.

e) **Diaphragme.** — C'est dans le diaphragme que réside en fait l'originalité de la cellule et c'est sa réalisation qui nous a demandé le plus de soins. Pour permettre un barbotage de fluor dans le liquide constituant le réactif ou le milieu réactionnel, il est nécessaire de créer une surpression dans le compartiment anodique. Cette surpression est aussi indispensable pour vaincre les pertes de charge dans les dispositifs de purification du fluor, ainsi que dans les conduites, robinets et joints. Un procédé simple que nous avons employé consiste à créer artificiellement dans le compartiment cathodique une surpression égale à celle désirée. Cet effet est facilement obtenu en obligeant l'hydrogène à vaincre une pression d'eau réglable. Toutefois une certaine marge de pression est utile pour ne pas entraîner une conduite trop délicate de la cellule. Nous l'avons obtenue en prolongeant la cloche anodique au-dessous de la surface du bain sur une longueur de 100 mm environ. Ceci permet une différence de pression de 20 à 25 cm d'eau entre les deux compartiments avant le mélange des gaz.

Nous avons au début de notre travail utilisé un diaphragme en cuivre de 38 mm de diamètre analogue à celui qui figure dans la cellule de Lebeau et Damiens ([3]). Mais nous avons dû y renoncer rapidement après avoir expérimenté les deux modes opératoires suivants :

1) **Diaphragme relié à l'anode.** — C'est ce que recommandent Lebeau et Damiens ([3]) d'après une observation de Poulenc et Meslans ([5]). En portant cette pièce au potentiel de l'anode, elle se recouvre d'une couche de fluorure de cuivre isolante. En fait, nous avons constaté que le diaphragme consomme dans ce cas une partie non négligeable du courant. Une forte corrosion a lieu, tant à la surface du bain qu'au niveau des trous du diaphragme. Les composés solubles résultant de l'attaque se dissolvent dans l'électrolyte et sont réduits en cuivre métallique à la

([5]) Poulenc et Meslans, D. P. nº 129 825, 1900.

cathode. Ce métal très divisé se charge d'hydrogène et forme une mousse qui flotte à la surface du bain. Lorsque cette mousse devient assez importante, un court-circuit s'établit entre la cathode et le diaphragme. La marche de la cellule est perturbée et il est nécessaire d'ouvrir le compartiment cathodique pour écumer le bain.

2) **Diaphragme isolé de l'anode.** — On observe dans ce cas un phénomène de polarisation du diaphragme. Le côté interne, face à l'anode, se comporte comme une cathode tandis que la face externe se comporte comme une anode. De l'hydrogène se dégage dans le compartiment anodique et ce gaz s'unit au fluor. De petites explosions en résultent qui consomment du fluor, d'où la baisse du rendement.

Nous avons donc renoncé à utiliser le cuivre comme diaphragme. Les difficultés précédemment signalées disparaissent avec le téflon, par suite de l'inertie et du caractère isolant de ce corps. Le diaphragme en téflon est un cylindre de 42 mm de diamètre et de 230 mm de longueur, fermé à sa partie inférieure par un bouchon de même matière ; on y a ménagé 8 rangées de trous de 5 mm à la partie inférieure. Toutefois un tel diaphragme finit par se détériorer à l'usage. Un tube mince de téflon résiste mal à la température des expériences. Les tensions existant dans la pièce la déforment et la moindre fissure produite laisse diffuser l'hydrogène au contact du fluor. La réaction produite amène un échauffement local qui fond et perce la paroi. Il est, d'autre part, difficile d'obtenir un tube de téflon ne présentant aucun défaut.

Voici les résultats obtenus avec ces diaphragmes : le premier a permis un travail portant sur 960 ampères-heures environ, tandis que le second s'est troué au bout de 310 ampères-heures seulement. Dans les deux cas, l'avarie se présente sous forme d'une carbonisation très localisée de la paroi de téflon, en un point soumis à des contraintes mécaniques importantes. Le troisième diaphragme est encore en service, après une utilisation de 150 ampères-heures environ.

f) **Dispositifs divers.** — Le chauffage de l'électrolyte et son maintien à la température désirée sont réalisés par un four à volant thermique. Ce four est constitué par deux résistances de nichrome. L'une de 440 watts entoure la cellule ; l'autre de 330 watts chauffe le fond. Pour un chauffage rapide, on met les deux résistances en parallèle ; pour conserver le bain à la température requise, on les met en série. Le bain est maintenu à une température variant de 70° à 100° suivant sa teneur en acide fluorhydrique.

Mesure de la température du bain : une gaine thermométrique en cuivre plonge dans le compartiment cathodique. On y introduit un thermomètre à tige fine.

Le niveau de l'électrolyte dans le compartiment anodique est contrôlé

à l'aide du dispositif suivant : une électrode auxilliaire, tige fine de nickel de 3 mm de diamètre plonge dans le bain. On mesure en continu la résistance de la chaîne : électrode auxiliaire-bain-cathode. Si le niveau de l'électrolyte vient à baisser au-dessous de l'extrémité inférieure de cette tige, la résistance de la chaîne devient infinie. Ce contrôle indispensable permet de déceler les obstructions qui peuvent survenir dans le circuit d'utilisation du fluor.

Préparation de l'électrolyte.

Nous avons utilisé du « bifluorure de potassium technique » Prolabo (KHF_2) et de l'acide fluorhydrique anhydre « type purifié pour fluor » de la Société d'Electro-Chimie et d'Electro-Métallurgie d'Ugine. Le premier est préalablement desséché très soigneusement par un séjour de plusieurs semaines à l'étuve à 120° C, séjour entrecoupé de broyages. Le mélange s'effectue dans la bouteille de cuivre décrite par Domange et Neudorffer ([6]). Ce dispositif nous a donné entière satisfaction. Une opération nous fournit 3 000 g de bain, soit la charge de la cellule. Il est indispensable de conserver ce bain à l'abri de toute trace d'humidité.

Pour éviter en partie les phénomènes de polarisation, nous ajoutons à l'électrolyte 1 p. 100 de fluorure de lithium en poids ainsi que de nombreux auteurs le recommandent.

Conduite de l'opération.

Le bain fondu est transvasé dans la cellule ; on fixe le couvercle et on relie l'appareil au générateur de tension continue. La tension, tout d'abord normale, croît au bout de quelques instants, et pour maintenir une intensité de 4 à 5 ampères, il est nécessaire d'appliquer une tension de 15 à 20 volts. Ce phénomène, encore inexpliqué de manière satisfaisante, est dû à la présence d'eau dans l'électrolyte. Il se formerait une couche d'oxygène autour de l'anode. La tension décroît graduellement ; elle devient inférieure à 10 volts en quelques heures. Pendant ce temps, le fluor est contaminé par de l'ozone et de l'oxyde de fluor.

En service normal, la tension est de 7,5 à 11 volts pour une intensité de 8 à 15 ampères. Le rendement en fluor avoisine 80 p. 100 pour la quantité d'électricité mise en jeu. Le débit est de 3 à 5 l de fluor par heure.

([6]) Domange et Neudorffer, *Bull. Soc. Chim. France*, 1949, 728-730.

Élimination de l'acide fluorhydrique.

La tension de vapeur de HF au-dessus du bain d'électrolyte n'étant pas négligeable puisque comprise entre 40 et 90 mm de mercure (7), le fluor entraîne une partie importante de ce gaz qu'il importe de séparer.

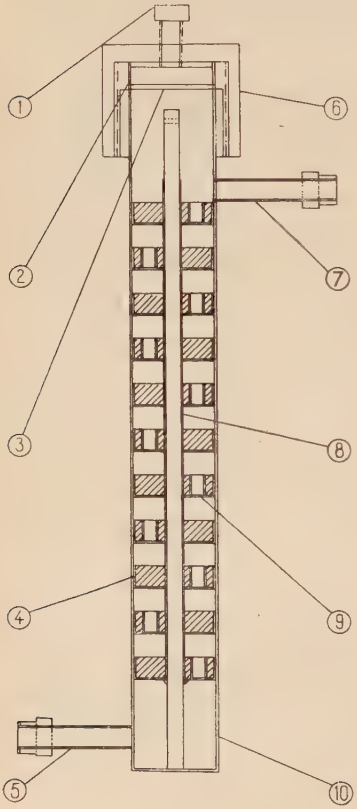


Fig. 3.

1) Vis de fixation du couvercle. — 2) Joint de laiton. — 3) Joint de téflon. — 4) Godet contenant du fluorure de sodium. — 5) Tubulure d'arrivée des gaz. — 6) Couvercle de la colonne. — 7) Tubulure de départ des gaz. — 8) Support axial des godets. — 9) Cheminée ménagée dans chaque godet pour le passage des gaz. — 10) Enveloppe extérieure en cuivre.

On peut utiliser à cette fin un piège en cuivre refroidi par de la neige carbonique vers — 80°. C'est ce que nous avons fait avec satisfaction. Toutefois, il est nécessaire de parfaire cette purification en faisant passer le gaz sur du fluorure de sodium pur et sec. Nous avons utilisé au

(7) Cady, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1431.

début de notre travail un tube horizontal rempli de NaF en poudre — seule forme commerciale disponible — sur une longueur de 30 cm entre deux tampons de laine de téflon. Ce dispositif est efficace, mais il a le désavantage de provoquer une perte de charge appréciable et d'être à la merci d'une obstruction. En effet, seuls les premiers centimètres de la colonne sont utilisés ; cette partie gonfle et peut obstruer le tube.

C'est pourquoi, nous avons remplacé ce dispositif par deux colonnes à plateaux représentées par la figure 3. Chaque colonne est un tube de cuivre de 38 mm de diamètre extérieur ; l'arrivée et le départ du gaz se font par des tubulures latérales en bas et en haut. A l'intérieur, on trouve de petits godets de cuivre superposés sur une tige axiale en cuivre. L'ensemble entre à frottements doux dans la colonne ; chaque godet porte une cheminée permettant le passage du gaz ; on le remplit avec du fluorure de sodium pur « exempt de silice et d'arsenic » et préalablement bien desséché. Le parcours moyen du gaz sur la couche de fluorure de sodium se trouve amené à 75-80 cm. Les godets sont très accessibles, ce qui rend aisé le remplacement du fluorure de sodium usé.

Le fluor purifié attaque très peu le verre ; nous avons cependant utilisé un appareillage métallique, les raccords verre métal étant d'un usage délicat.

Préparation du trifluorure de brome BrF_3.

Le trifluorure de brome, signalé par Moissan ([8]), a été préparé par Lebeau ([9]), puis par Ruff et Menzel ([10]). Plus récemment, Simons ([11]) et Kwasnik ([12]) en ont donné de bonnes préparations.

Nous avons utilisé une méthode inspirée de celle de Simons, mais avec un appareil comportant une grande partie en matière plastique fluorée. L'appareil se compose de trois barboteurs spéciaux (fig. 4) : corps en tube d'hostaflon de 16 mm de diamètre et 160 mm de longueur, avec un rebord à la partie supérieure. La tête du barboteur est en laiton entièrement recouverte de cuivre. Un anneau de téflon assure l'étanchéité. Les tubes plongeurs sont en cuivre ; les liaisons sont faites par des raccords « union » avec joints téflon. Dans ce montage, le brome ou le fluorure de brome n'est en contact qu'avec du cuivre ou une matière plastique fluorée.

([8]) Moissan, *Le fluor et ses composés*. Steinheil. 1900, 123.

([9]) Lebeau, *C. R.*, 1905, **141**, 1018 ; *Ann. Chim. Phys.*, 1906 [8], **9**, 241 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1906, **35**, 148.

([10]) Ruff et Menzel, *Z. anorg. allg. Chemie*, 1931, **202**, 49.

([11]) Simons, *Inorganic Syntheses*, 1950, **3**, 184.

([12]) Kwasnik, *FIAT Review of German Science*, **1**, 168.

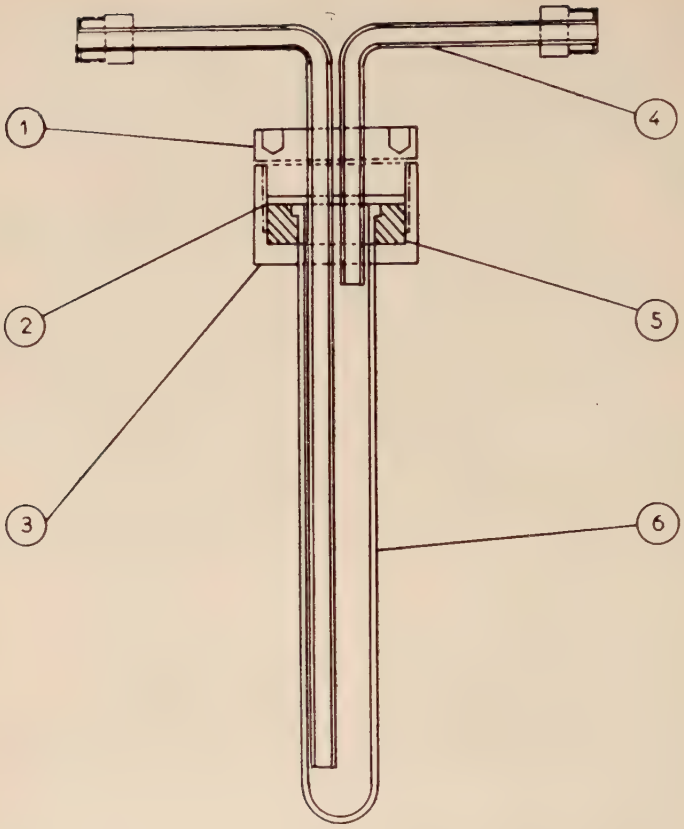


Fig. 4.

1) Vis filetée en laiton. — 2) Joint de cuivre. — 3) Écrou fileté. — 4) Tubulure de cuivre pour le départ des gaz n'ayant pas réagi. — 5) Joint de téflon. — 6) Corps du barboteur en hostaflon.

Mode opératoire. — On introduit du brome pur dans le premier barboteur ; le deuxième barboteur est plongé dans un vase de Dewar rempli de glace, tandis que le troisième est refroidi par de la neige carbonique. On admet le fluor ; une réaction vivement exothermique se produit — la chaleur de formation de BrF_3 est de l'ordre de 70 kcal par mole —, le fluor se combine au brome avec une flamme pâle visible dans l'obscurité et la température du brome s'élève. Pratiquement tout le fluor est arrêté dans le premier barboteur tant qu'il reste du brome libre. Le brome vaporisé est arrêté par les barboteurs suivants. Lorsque la réaction est terminée, le liquide formé devient jaune très clair ; il

n'y a plus d'absorption de fluor et le dégagement de chaleur cesse. On chauffe le fluorure de brome vers 100° et on fait passer un lent courant d'azote pour éliminer éventuellement les autres fluorures de brome formés.

Pureté. — Il est très difficile d'évaluer la pureté du produit obtenu, par suite de la réaction très violente d'hydrolyse. Toutefois nous n'avons jamais constaté la présence de cuivre qu'à l'état de traces infimes. D'autre part, la conductibilité trouvée est :

$$X_0 = 7{,}0.10^{-3}\ \text{ohm}^{-1}\ \text{cm}^{-1}\ \text{à}\ 20°\text{C},$$

ce qui est la plus faible des valeurs indiquées dans la bibliographie.

Conservation. — Le fluorure de brome est conservé dans des tubes étanches d'hostaflon qui en contiennent environ 150 g. Ces tubes sont placés dans un dessiccateur à l'abri de l'humidité.

CHAPITRE II

Préparation de $NOBrF_4$ [13].

Un courant de monoxyde d'azote NO passant sur du trifluorure de brome vers 20° donne une réaction vive et exothermique. Un dégagement de brome se fait et un solide blanc apparaît qui « grimpe » sur les bords de la nacelle à la rencontre du gaz.

Une prise d'essai de ce solide blanc est pesée dans un tube d'hostaflon, puis hydrolysée par une solution de soude en flacon bouché à l'émeri et sous atmosphère d'oxygène. Du brome est libéré ; il se rassemble en gouttelettes et se dissout peu à peu dans la soude qu'il colore. On procède au dosage comme suit :

Brome. — Il existe en solution sous divers états ; on simplifie le dosage en l'amenant en totalité à l'état de bromure. Pour cela, une partie aliquote est acidifiée, puis on ajoute du sulfite de sodium pur ; la décoloration est presque immédiate. On détruit l'excès de sulfite après réaction, par addition de permanganate de potassium en solution diluée, jusqu'à couleur légèrement rose On détermine alors le bromure par addition d'un excès de nitrate titré et dosage en retour au thiocyanate de potassium, en présence d'alun ferrique comme indicateur selon Charpentier-Volhard.

---

[13] A. Chrétien et P. Bouy, *C. R.*, 1958, **246**, 2493.

Azote. — Les oxydes d'azote libérés par hydrolyse sont transformés en bioxyde NO_2 qui se dissout dans l'eau avec mélange équivalent d'acide nitrique et d'acide nitreux. En présence de brome, le nitrite formé est converti en nitrate ([14]). On détermine l'azote par acidimétrie après transformation en ammoniaque selon Dewarda.

Fluor. — Il est dosé gravimétriquement comme fluorure de calcium par la méthode des métallurgistes allemands dont voici le mode opératoire. La solution ne doit pas contenir plus de 300 mg de fluor ; on la rend faiblement acétique et on ajoute 2 g d'acétate de sodium, puis on dilue à 200 ml. On chauffe jusqu'à ébullition et l'on ajoute très lentement, goutte à goutte, une solution de $CaCl_2$ à 5 p. 100, solution également bouillante. La grosseur des grains du précipité est d'autant plus importante que l'addition est faite plus lentement. On abandonne 2 heures à chaud et on filtre sur filtre lent. On recueille les dernières traces de précipité à l'aide d'une solution de $CaCl_2$ à 1 p. 100 légèrement acétique, puis on rince à l'eau froide jusqu'à réaction négative aux ions Cl^-. Le filtre est brûlé dans un creuset de platine. Si cela est nécessaire, on chasse la silice présente par de l'acide fluorhydrique. Cette méthode donne de bons résultats, généralement par défaut ([15]).

Voici les résultats de quelques analyses :

	g p. 100		
Prise d'essai	F	N	Br
330,7 mg	38,1	8,06	41,3
284,1 mg	39,3	7,75	42,2
Calculé pour $NO(BrF_4)$	40,88	7,54	42,98

On est donc conduit à attribuer au corps la formule brute $NOBrF_4$. Nous proposons pour sa formation deux réactions successives qui mettent en jeu BrF_3, avec le fluorure de nitrosonium comme intermédiaire :

$$3NO + BrF_3 \rightarrow 3NOF + \frac{1}{2} Br_2, \qquad (1)$$

$$NOF + BrF_3 \rightarrow NOBrF_4. \qquad (2)$$

Cette dernière réaction d'addition a été réalisée au laboratoire. NOF a été préparé par union d'une molécule de fluor à deux molécules de

([14]) W. Manchot et F. Oberhauser, *Z. anorg. Chem.*, 1924, **139**, 45.

([15]) *Handbuch für das Eisenhütten laboratorium*, 1939, **1**, 17, 134, 153, cité par E. Rink, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 305.

monoxyde d'azote NO — et par la méthode de Ruff et Stäuber [16] : action de NOCl sur AgF.

La réaction globale est :

$$3NO + 4BrF_3 \rightarrow 3NOBrF_4 + \frac{1}{2} Br_2.$$

Mode opératoire. — Le monoxyde d'azote NO a été préparé par la méthode de Chrétien et Longi [17]. Cette méthode possède l'avantage de donner un gaz très pur et sous un débit très régulier. On peut modifier le débit en chauffant légèrement le mélange en réaction. La figure 5 indique l'appareillage. Une solution de sulfate ferrique « technique » est placée en (*a*). On verse lentement à l'aide de l'ampoule à brome la solution de nitrite de sodium « technique » placée en (*b*). Le gaz qui se dégage est purifié sur une solution de soude à 50 p. 100 environ, puis sur de l'acide sulfurique à 66° Bé. Enfin on le dessèche sur une colonne d'anhydride phosphorique de 30 cm environ. La pureté du gaz ainsi obtenu est très grande ; il ne possède aucune coloration appréciable sous une épaisseur de 50 cm et ne laisse aucun résidu par refroidissement au mélange acétone-neige carbonique.

Le tube à réaction est une enveloppe de verre avec un tube de fer intérieur, destiné à limiter la contamination par le verre.

Le trifluorure de brome est contenu dans une nacelle en nickel ; ce métal, en effet, ne subit aucune attaque, du moins en l'absence d'humidité. Un barboteur à acide sulfurique concentré termine l'appareil et empêche l'humidité d'entrer dans le tube laboratoire.

Conduite de l'opération. — L'appareil est préalablement purgé à l'azote. Puis on introduit en (*g*) la nacelle contenant le fluorure de brome. On purge à nouveau à l'azote pour chasser l'oxygène introduit et on admet le monoxyde d'azote. Le brome se dégage, une partie du produit de la réaction est volatilisée et se dépose dans les parties froides de l'appareil. La réaction est terminée lorsque le dégagement de brome cesse ainsi que le dégagement de chaleur. On laisse refroidir rapidement sous azote et l'on peut recueillir le produit de la réaction.

Rendement de la préparation. — Il varie suivant la rapidité avec laquelle on effectue la réaction. En effet, $NOBrF_4$, étant notablement volatil, est vaporisé par l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction. Dans les conditions usuelles, on atteint un rendement de 60 à 70 p. 100 ; 10 g de BrF_3 donnent ainsi 6 à 7 g de $NOBrF_4$.

---

[16] O. Ruff et Stäuber, *Z. für anorg.*, 1905, **47**, 190.

[17] A. Chrétien et Longi, *Bull. Soc. Chim.*, 1944 [5], **11**, 104.

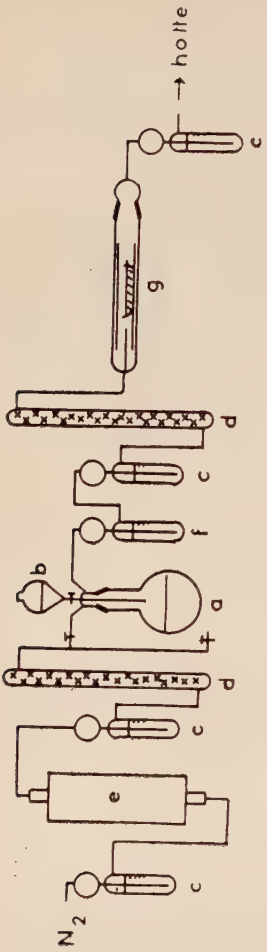


Fig. 5.

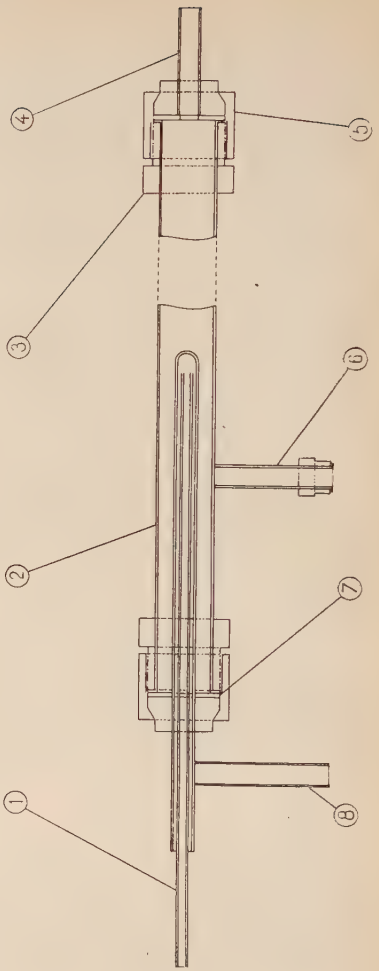


Fig. 6.

Fig. 5.

a) Ballon contenant la solution de sulfate ferrique. — *b*) Ampoule pour addition d'une solution de nitrite de sodium. — *c*) Barboteurs (acide sulfurique). — *d*) Colonnes desséchantes (anhydride phosphorique). — *e*) Four à cuivre (900°) pour la purification de l'azote. — *f*) Barboteur à solution de soude 50 p. 100. — *g*) Tube à réaction.

Fig. 6.

1) Tubulure d'arrivée d'eau froide. — 2) Corps de l'appareil (nickel). — 3) Raccord type « union » (partie mâle). — 4) Tube d'arrivée d'azote sec. — 5) Raccord type « union » (partie femelle). — 6) Tube de départ de l'azote. — 7) Joint de téflon. — 8) Tubulure de sortie de l'eau de refroidissement.

Purification du brome tétrafluorure de nitrosonium. — Le produit obtenu est souvent impur ; il peut contenir en effet, outre les impuretés dûes au trifluorure de brome — traces de fluorure de cuivre par exemple — les composés dûs à la réaction entre le fluorure de silicium et $NOBrF_4$. En effet le fluorure de silicium est inévitable ; il provient de l'attaque du verre par les vapeurs de BrF_3 et celles de $NOBrF_4$. Celui-ci réagit sur $NOBrF_4$ pour donner un dérivé silicié, ainsi que nous le verrons au chapitre III.

On purifie $NOBrF_4$ d'une façon simple en le sublimant sous un lent courant d'azote sec dans un appareil entièrement en nickel. La nacelle est placée à l'intérieur d'un four à une température de 100° à 120°. Les cristaux se déposent sur un réfrigérant de nickel parcouru par un courant d'eau froide (fig. 6).

Propriétés physiques de $NOBrF_4$.

Point de fusion. — Il est difficile de déterminer le point de fusion de $NOBrF_4$ sur bloc chauffant par suite de la tension de vapeur notable de ce corps au-delà de 100°. Nous avons toutefois tenté plusieurs déterminations qui donnent des nombres assez concordants : F est voisin de 255° C.

Densité. — Les mesures sont faites au pycnomètre avec une huile de polychlortrifluoréthylène très fluide, « grade 1 » de la Compagnie Saint-Gobain. Nous avons utilisé pour cela de gros cristaux de plusieurs millimètres de côté, bien formés et ne semblant pas comporter d'occlusions. Les mesures ont été faites à 16° C.

Voici quelques résultats (densité par rapport à l'eau à 16°) :

$$d = 2{,}83$$
$$d = 2{,}85.$$

Cette huile est pratiquement sans action sur $NOBrF_4$. Toutefois, nous n'avons pu dégazer sous vide les échantillons ainsi qu'il est recommandé dans les mesures précises. La densité est sans doute très légèrement supérieure, puisque les cristaux tombent dans le fluorure de brome dont la densité à 16° est de 2,83. Cette détermination est corroborée par les données radiocristallographiques.

Solubilité. — La grande réactivité chimique de $NOBrF_4$ limite à un très petit nombre les solvants possibles. L'eau le détruit immédiatement même à froid. Les solvants organiques (alcool, éther, acétone) s'enflamment ou réagissent vivement. BrF_3 convient, il permet une recristallisation efficace de $NOBrF_4$ qui est beaucoup plus soluble à 100° qu'à 20° C.

Les cristaux ainsi obtenus ne renferment pas de molécules de solvant de cristallisation. Les cristaux formés par sublimation et les aiguilles fines obtenues par recristallisation ne se différencient pas par analyse radiocristallographique.

Étude cristalline de $NOBrF_4$.

1) **Observations macroscopiques.** — Par sublimation lente vers 100°-120° sous courant d'azote, on peut obtenir de gros cristaux bien développés de brome tétrafluorure de nitrosonium. Ces cristaux permettent des observations visuelles : on a ainsi des octaèdres quadratiques de plusieurs millimètres de haut — des aiguilles fines en forme de pyramides à base carrée atteignant jusqu'à 1,5 cm de longueur. Ces cristaux sont transparents ; certains sont maclés en croix (clichés II et III).

Les photos sont prises à travers deux lames de fluorine optique qui limitent, à chaque extrémité, le tube de nickel contenant les cristaux.

2) **Analyse radiocristallographique.** — Elle a été faite à l'aide du diagramme de poudres, montage Seeman-Bohlin par transmission utilisant la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1{,}5405$ Å), isolée par un monochromateur à cristal courbé.

Par suite de la grande réactivité de $NOBrF_4$ et de sa destruction rapide par l'humidité de l'air, nous n'avons pu utiliser la méthode habituelle qui consiste à exposer le corps aux rayons X entre deux feuilles minces de papier noir. Nous avons utilisé deux feuilles très minces (5/100 de millimètre) de « rovethène » (polyéthylène) ou de téflon (polytétrafluoréthylène). Les cristaux sont disposés entre ces feuilles et l'on soude le pourtour avec la flamme d'un chalumeau.

Le téflon possède en outre l'intérêt de donner des raies fines repérables au 1/10 de millimètre près. Nous l'avons donc utilisé comme étalon interne pour l'élimination des diverses erreurs habituelles : retrait du film et mauvaise position de l'échantillon notamment. Les raies du téflon ont été au préalable repérées avec précision par rapport à celles du chlorure de potassium. Ce double étalonnage est imposé pas la réactivité particulière de $NOBrF_4$ qui attaque KCl.

La position des raies est déterminée à l'aide d'un lecteur par projection type Beaudoin. La précision est de l'ordre de 1/10 de millimètre sauf pour les raies ultimes plus élargies. Les intensités des raies sont évaluées visuellement.

Le tableau I rassemble les résultats.

TABLEAU I

d Å obs.	I	hkl	d Å calc.
5,445	m	002	5,42
4,465	F	110	4,441
3,145	m/F	200	3,140
		004	2,760
2,725	f	202	2,717
		121	2,719
2,315	F	114	2,313
2,220	f	213	2,217
		220	2,220
2,043	F	204	2,052
		222	2,054
1,860	F	132	1,865
1,800	tf	006	1,806
		321	1,720
1,710	m	215	1,717
		224	1,716
1,662	m	116	1,673
1,595	m/f	314	1,602
1,558	m	206	1,566
		323	1,569
1,505	f	402	1,508
		411	1,508
1,470	f	330	1,480
1,420	f	332	1,428
		226	1,401
1,390	m/f	413	1,399
		420	1,404
		008	1,355
		217	1,356
1,345	m/f	422	1,358
		325	1,359
		404	1,359
1,320	f	316	1,307
1,282	f	118	1,296
		334	1,299
1,220	f	208	1,244
		415	1,247
		424	1,247

Guidés par la symétrie quadratique des cristaux bien développés, nous avons déterminé le système cristallin à l'aide des abaques de Bunn pour les cristaux quadratiques. Une bonne concordance est réalisée pour un rapport $\frac{c}{a} = 1{,}73$. Elle donne les valeurs suivantes pour les paramètres :

$$a = 6{,}28 \text{ Å}$$
$$c = 10{,}84 \text{ Å}$$

ce qui conduit à une densité calculée de :

$$d_c = \frac{n\mathrm{M}}{a^2 c \mathrm{N}}$$

$$d_c = \frac{185{,}95}{(6{,}28 . 10^{-8})^2 (10{,}84 . 10^{-8}) 6{,}02 . 10^{23}} n,$$

$$d_c = 0{,}722n.$$

n : nombre de molécules par maille de volume a^2c,
M : poids moléculaire du corps,
N : nombre d'Avogadro.
Si on prend $n = 4$, on trouve une densité de 2,89.
La détermination directe a donné 2,83-2,85.

Cet accord montre que la maille cristalline contient 4 molécules.

Précision dans la mesure des paramètres. — Nous avons effectué des clichés de poudre en retour pour utiliser la précision que donnent les mesures aux grands angles. Mais le nombre considérable de réflexions observées rend très délicate l'attribution d'un indice certain à chaque raie.

Nous avons donc utilisé le diagramme par transmission dans lequel nous avons sélectionné les raies *hk*o pour la détermination de a et les raies oo*l* pour la détermination de c.

On trouve :

$$a = 6{,}28 \pm 0{,}04 \text{ Å}$$
$$c = 10{,}84 \pm 0{,}06 \text{ Å}$$

soit une précision de 0,6 p. 100 environ sur la mesure des paramètres.

3) **Observations sur la structure de $NOBrF_4$.** — Tandis que notre travail était en cours, une étude sur la structure d'un corps voisin $KBrF_4$ a été publiée [18]. L'étude est basée sur l'examen des diagrammes de poudres et a été vérifiée par des mesures toutefois incomplètes sur un monocristal. L'auteur observe pour $KBrF_4$ une symétrie quadratique avec 4 molécules par maille. Nous avons de notre côté préparé le brome tétrafluorure de rubidium, par action de BrF_3 sur le chlorure de rubidium.

Voici, par comparaison, les trois clichés (planche IV) relatifs à $KBrF_4$, $NOBrF_4$ et $RbBrF_4$.

---

[18] Stanley Siegel, *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 493-495.

Une analogie structurale entre ces trois corps est ainsi manifestée — position et intensité des raies sont comparables — les indices des réflexions les plus importantes sont indiqués. Le tableau II complète ces données.

Tableau II

	a (Å)	c (Å)	Rayon de l'ion positif (Å)
$KBrF_4$	6,17	11,10	1,33
$NOBrF_4$	6,28	10,84	1,40
$RbBrF_4$	6,32	11,50	1,48

La structure de $KBrF_4$ a été discutée par plusieurs auteurs. Pour les uns ([18]) ([19]), l'ion BrF_4^- serait tétraédrique, tandis que pour les autres ([20]), il serait plan en accord avec la structure théorique prévue pour un tel ion.

Nous disposons de monocristaux de $NOBrF_4$ et nous avons examiné le problème par la méthode du cristal tournant de Weissenberg. Toutefois, nous n'avons pu arriver à des conclusions certaines, en raison des difficultés expérimentales suivantes : il est nécessaire d'enfermer le monocristal dans un bâtonnet scellé pour éviter sa volatilisation et son hydrolyse rapide. Mais la réactivité de $NOBrF_4$ limite le choix du matériau pour la confection de ce bâtonnet.

Nous avons utilisé des capillaires d'hostaflon étirés à la flamme (dimensions minima : diamètre intérieur 0,5, diamètre extérieur 0,8 mm). Toutefois ces bâtonnets sont encore trop absorbants et les clichés obtenus sont très faibles malgré des temps de pose considérables. La décomposition du cristal intervient avant que les mesures soient complètes.

Nous pensons cependant que la méthode de Weissenberg est apte à lever l'ambiguïté de structure rencontrée pour $KBrF_4$: pour ce cristal en effet, les impuretés dues à la décomposition sont solides et présentent des réflexions interférant avec les raies hkl où l est impair. Cela n'a pas lieu avec $NOBrF_4$ dont les produits de décomposition gazeux ou liquides ne donnent pas de réflexions.

([19]) Stanley Siegel, *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 380.

([20]) W. G. Sly et R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, 1957, **10**, 378-379.

CHAPITRE III

Réactions d'ions dans le trifluorure de brome. Propriétés basiques du brome tétrafluorure de nitrosonium.

Si l'on étend la terminologie utilisée par Franklin, dès 1905, pour l'étude de l'ammoniac liquide ([21]), on peut dire que BrF_3 se comporte comme un solvant ionisant analogue à l'eau, mais où les échanges de protons sont remplacés par des échanges d'ions fluor F^-, dans le cas des systèmes acide-base.

On a l'équilibre :

$$2BrF_3 \rightarrow BrF_2^+ + BrF_4^-,$$
$$\text{solvant} \rightarrow \text{acide} + \text{base},$$

habituellement admis par les auteurs qui ont étudié ce solvant. On peut rapprocher cet équilibre de celui donné par l'eau :

$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^- \ (^*).$$

Un corps est une « base » dans le trifluorure de brome s'il donne des ions BrF_4^- ; il est « acide » s'il donne des ions BrF_2^+. Ainsi $NOBrF_4$ donne une solution « basique » en admettant l'ionisation :

$$NOBrF_4 \rightleftarrows BrF_4^- + NO^+.$$

Les réactions effectuées avec ce composé confirment cette ionisation. Mais l'analogie avec les solutions aqueuses s'étend encore. Nous avons utilisé dans la suite de notre travail un certain nombre de fluorures : SiF_4, GeF_4, SnF_4. Ces corps réagissent avec BrF_3 en donnant le cation BrF_2^+ et un anion. Par exemple :

$$SnF_4 + 2BrF_3 \rightarrow SnF_6^{=} + 2BrF_2^+,$$
$$\text{anhydride} + \text{solvant} \rightarrow \text{ion neutre} + \text{acide}.$$

Ils sont donc comparables aux anhydrides qui donnent avec l'eau le cation H^+ des acides.

([21]) Franklin, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 1905, **27**, 820.

(*) Nous utilisons la forme H_3O^+, proton hydraté, pour établir un parallélisme entre la réaction d'ionisation du trifluorure de brome et celle de l'eau. Ceci avec les restrictions que l'on peut faire au sujet de l'existence de l'ion H_3O^+ (E. Darmois, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 609).

Cette dissociation est confirmée par la possibilité d'isoler au sein de BrF_3 des complexes fluorés comportant le groupement (SnF_6) tels que $K_2(SnF_6)$, $(NO_2)_2SnF_6$. Dans la pratique, « l'anhydride » ainsi défini peut être plus facile à utiliser que l'acide correspondant : c'est le cas de SiF_4 et GeF_4 gazeux, ou encore SnF_4 que l'on peut peser alors que l'acide correspondant n'a pas une composition stœchiométrique définie, car il perd du fluorure de brome lorsqu'on cherche à l'isoler.

Le produit SnF_4, $1{,}76BrF_3$, de Woolf et Emeléus ([22]) semble être cet acide, mais sa formule serait alors SnF_4, $2BrF_3$ soit $(F_2Br)_2(SnF_6)$.

Les moyens d'étude des solutions dans le trifluorure de brome sont en principe les mêmes que ceux utilisés pour les solutions aqueuses : séparation des composés par filtration quand ils sont insolubles ou par évaporation du solvant; utilisation des méthodes physiques d'étude des ions en solution : conductimétrie, cryométrie, colorimétrie. Toutefois, des difficultés particulières se présentent dans le cas du trifluorure de brome. Outre la nécessité de le tenir à l'abri de l'humidité, il faut utiliser des récipients inattaquables : le verre pyrex, celui de silice, le platine, qui résistent relativement bien à BrF_3, sont souvent attaqués par les solutions. Un autre problème restreint les recherches : impossibilité d'utiliser un autre solvant que BrF_3 pour la recristallisation des composés souvent très réactifs.

Dans notre travail, nous avons cependant bénéficié d'un avantage considérable. $NOBrF_4$ est notablement volatil dès 100°, tandis que les « sels » qui en résultent, même volatils comme $(NO)_2SiF_6$, $(NO)_2GeF_6$, ne le sont guère avant 200°. D'où une possibilité d'isoler les composés et aussi celle de préparer les corps « solvolysables » en présence d'un excès de $NOBrF_4$ que l'on distille ensuite.

Nous avons poursuivi notre travail dans deux directions :

— préparation de « sels de nitrosonium » ;

— mise en évidence de ces sels en solution par des mesures conductimétriques.

Mesures de conductibilité dans le fluorure de brome.

Les seules mesures de conductibilité effectuées à notre connaissance dans le trifluorure de brome ont été publiées par Banks, Emeléus et Woolf ([23]) qui ont utilisé un appareil de pyrex et de silice avec des électrodes de platine. Les mesures sont faites à plusieurs températures et se rapportent tant au solvant pur qu'à des solutions de $KBrF_4$ et de SbF_5 et à leur mélange. Les auteurs mettent ainsi en évidence la formation

([22]) A. A. Woolf et H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2865.

([23]) A. A. Banks, H. J. Emeléus et A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2861 ; A. A. Woolf et H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2865.

d'un sel $KSbF_6$ par addition de l'acide SbF_5, BrF_3 ou $(BrF_2)(SbF_6)$ à la base $KBrF_4$.

Pour éviter tout accroissement de la conductibilité par dissolution de fluorure de silicium dans les réactifs, nous avons préféré utiliser une cellule en matière plastique. La grande conductibilité du fluorure de brome ($7{,}0.10^{-3}$ à 20° pour la plupart de nos échantillons exempts cependant de brome) nécessite une cellule avec de petites électrodes très éloignées l'une de l'autre. La figure 7 montre leur disposition : le corps de la cellule est en hostaflon ; les bouchons sont en téflon. Ils portent des électrodes de nickel poli, circulaires, de 6 mm de diamètre et distantes d'une dizaine de centimètres environ.

Fig. 7.

Les mesures portent sur 10 g de trifluorure de brome. Les réactifs sont ajoutés solides. On ne procède pas de ce fait à une correction de solvant.

On utilise un conductimètre de Seybold (Vienne), type LFM. L'échelle a été étalonnée par utilisation de solutions connues de chlorure de potassium dans l'eau distillée.

Précision des mesures. — Pendant toute la durée des mesures, une électrode reste fixe ; l'autre, solidaire du couvercle, doit être déplacée pour permettre l'introduction des réactifs. Cette manipulation est correcte ; elle n'affecte les mesures que d'une erreur inférieure à 2 p. 100. Le raccordement des échelles pour les différentes sensibilités de l'appareil fait l'objet d'une très légère correction déterminée avant les mesures.

Variation de la conductibilité des solutions de brome tétrafluorure de nitrosonium en fonction de la concentration. — D'une mesure à une autre, les concentrations varient de $\frac{M}{100}$ à $\frac{M}{5}$. La courbe 8 traduit ces résultats (température 20° C). La conductibilité varie sensiblement de façon linéaire en fonction de la concentration.

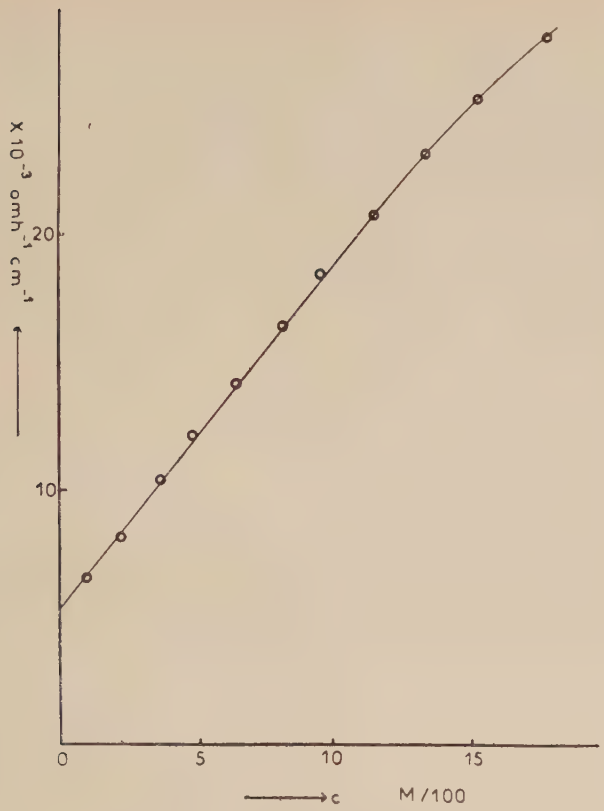


Fig. 8.

La pente de la droite est sensiblement :

$$1{,}2.10^{-2}\ \text{ohm}^{-1}\ \text{cm}^{-1}/\text{mole}.$$

A partir de $\frac{M}{10}$, la courbe s'infléchit légèrement vers le bas.

Le silicium hexafluorure de nitrosonium.

Un échantillon de $NOBrF_4$ conservé dans un tube de verre à 20° se transforme rapidement avec élimination continue du brome. La pression s'accroît très vite ; la perte de poids du corps, en tube clos, en fonction du temps, est continue jusqu'à élimination totale du brome.

Il n'est pas possible d'opérer sous courant de gaz, par suite de la volatilité des produits de la réaction.

Le produit obtenu finalement est exempt de brome, mais par contre renferme du silicium.

L'analyse a été faite après hydrolyse, en flacon bouché, d'une quantité pesée dans un tube d'hostaflon :

— le silicium est déterminé colorimétriquement après transformation en complexe silicomolybdique, en présence d'acide borique pour complexer les ions fluor ([24]) ;

— le fluor et l'azote ont été déterminés par les méthodes décrites précédemment.

Voici le résultat de quelques analyses :

	g p. 100		
	Si	F	N
N° 1	14,3	56,0	13,4
N° 2	13,5	55,5	13,0
Calculé pour $SiF_6(NO)_2$	13,89	56,41	13,86

On a donc un produit de réaction de formule brute $(NO)_2SiF_6$.

La perte de poids observée sur des échantillons abandonnés en tube de verre à 20° correspond bien à la formation de ce « sel ».

P initial $NOBrF_4$	P final	P calculé $(SiF_6)(NO)_2$
5,749	3,107	3,122
2,307	1,275	1,254
0,949	0,523	0,515

La formation de $(NO)_2SiF_6$ résulte de la présence de traces d'eau :

$$NOBrF_4 + H_2O \rightarrow HF,$$

$$4HF + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{gaz}}{SiF_4} + \underset{\text{vap}}{2H_2O},$$

$$SiF_4 + 2NOBrF_4 \rightarrow (NO)_2SiF_6 + \underset{\text{vap}}{2BrF_3},$$

$$\underset{\text{vap}}{2BrF_3} + \underset{\text{vap}}{3H_2O} \rightarrow 6HF + Br_2 + \frac{3}{2}O_2$$

et la réaction d'attaque du verre se poursuit.

Cela explique la rapide croissance de la pression à l'intérieur du tube à réaction.

([24]) S. Lacroix et M. Labalade, *Anal. Chim. Acta*, 1949, **3**, 383.

Nous avons préparé le dérivé silicié par deux autres procédés :
— action de SiF_4 sur $NOBrF_4$ dans un tube de nickel ;
— action du mélange gazeux $NO + SiF_4$ sur BrF_3.

Le cliché de diffraction est analogue à celui des fluorures complexes du type K_2TiF_6, K_2GeF_6, dont la structure hexagonale a été bien établie. Nous n'avons cependant pu déterminer les dimensions de la maille avec suffisamment de certitude pour en faire état dans ce travail.

Le silicium hexafluorure de nitrosonium avait été entrevu par Ruff et Stäuber ([25]) ainsi que par A. A. Woolf ([26]) qui n'a pu en préciser la composition. Seuls, à notre connaissance, F. Seel et H. Massat ([27]) ont pu l'obtenir par action de $SiCl_4$ sur FSO_2NO en excès qui le dissout :

$$SiCl_4 + 6FSO_2NO \rightarrow (NO)_2SiF_6 + 4NOCl + 6SO_2.$$

Le germanium hexafluorure de nitrosonium.

L'élément germanium est souvent très voisin du silicium.

Il était indiqué de chercher à préparer un germanium hexafluorure de nitrosonium, analogue vraisemblablement au silicium hexafluorure de nitrosonium.

Le tétrafluorure GeF_4, gaz, est préparé par pyrolyse de $BaGeF_6$ à une température allant de 600 à 1 000° ou par action du fluor sur le germanium métal provenant de la réduction de l'oxyde GeO_2 par l'hydrogène. Ce gaz réagit lentement sur le brome tétrafluorure de nitrosonium selon le même mécanisme que SiF_4. La réaction se fait mieux en phase vapeur. On recueille sur une paroi froide de nickel des cristaux blancs facilement sublimables, dont voici la composition pour deux échantillons :

	g p. 100		
	Ge	F	N
N° 1	28,9	45,5	11,50
N° 2	28,6	45,8	11,70
Calculé pour $(NO)_2GeF_6$	29,48	46,23	11,36

On est donc conduit à la formule brute $(NO)_2GeF_6$.

La réaction suivante s'accorde avec l'expérience :

$$GeF_4 + 2NOBrF_4 \rightarrow (NO)_2GeF_6 + 2BrF_3.$$

([25]) O. Ruff et K. Stäuber, *Z. anorg. Chem.*, 1905, **47**, 190.
([26]) A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1053.
([27]) F. Seel et H. Massat, *Z. anorg. Chem.*, 1955, **280**, 186-196.

Le même composé est obtenu par union du tétrafluorure du germanium et du fluorure de nitrosonium :

$$GeF_4 + 2NOF \rightarrow (NO)_2GeF_6.$$

Nous avons vérifié la pureté du produit par analyse radiocristallographique.

$(NO)_2GeF_6$ donne un spectre de rayons X analogue à celui de $(NO)_2SiF_6$. Les raies y figurent aux mêmes positions respectives et avec des intensités comparables. Cela nous a amenés à proscrire le verre dans les appareils destinés à l'étude de $(NO)_2GeF_6$. Nous n'avons jamais constaté la présence de réflexions dûes à $(NO_2)_2GeF_6$ (ce dernier a été préparé par action de BrF_3 sur un mélange d'oxyde de germanium GeO_2 et d'oxyde d'azote N_2O_4).

Nous avons envisagé d'autres réactions de préparation à partir de $GeBr_4$ ou du germanium métal, mais seules les deux méthodes précédentes donnent $(NO)_2GeF_6$ pur.

Étain hexafluorure de nitrosonium.

Ce composé $(NO)_2SnF_6$ a déjà fait l'objet d'une préparation ([26]). Nous avons voulu préciser sa formation. L'étain pur se dissout dans le trifluorure de brome, avec une flamme livide ; la solution laisse déposer, après refroidissement, des cristaux incolores et fins auxquels Woolf et Emeléus ([28]) attribuent la formule SnF_4, $1{,}76BrF_3$.

Ce sont ces cristaux que nous avons fait réagir avec $NOBrF_4$ au sein du fluorure de brome. Puis on chasse l'excès de fluorure de brome, et on sublime l'excès de $NOBrF_4$ dans un tube en nickel vers 120°-150°. Le résidu est analysé par voie chimique et par radiocristallographie.

L'étain est dosé gravimétriquement comme SnO_2, après une double précipitation de l'hydroxyde par l'ammoniaque à l'ébullition en présence de nitrate d'ammonium.

Voici les résultats de deux analyses :

	g p. 100		
	Sn	F	N
N° 1	40,4	38,2	8,5
N° 2	40,1	38,3	9,0
Calculé pour $(NO)_2SnF_6$	40,55	38,95	9,57

([28]) A. A. Woolf et H. J. Emeléus, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2865.

$(NO)_2SnF_6$ est une poudre blanche qui brunit à l'air humide. L'analyse radiocristallographique, effectuée à l'abri de l'humidité de l'air, montre l'absence de réflexions dûes à SnF_4. Les clichés sont toutefois relativement faibles par suite du grand pouvoir absorbant de l'étain.

La formation de $(NO)_2SnF_6$ se manifeste par conductimétrie. On réalise la réaction suivante dans BrF_3 :

$$SnF_4 + 2NOBrF_4 \rightarrow (NO)_2SnF_6 + 2BrF_3.$$

Nous avons fait deux séries de mesures :

a) *Addition progressive de fluorure d'étain à une solution de* $NOBrF_4$. — SnF_4 a été préparé par action du fluorure de brome sur de

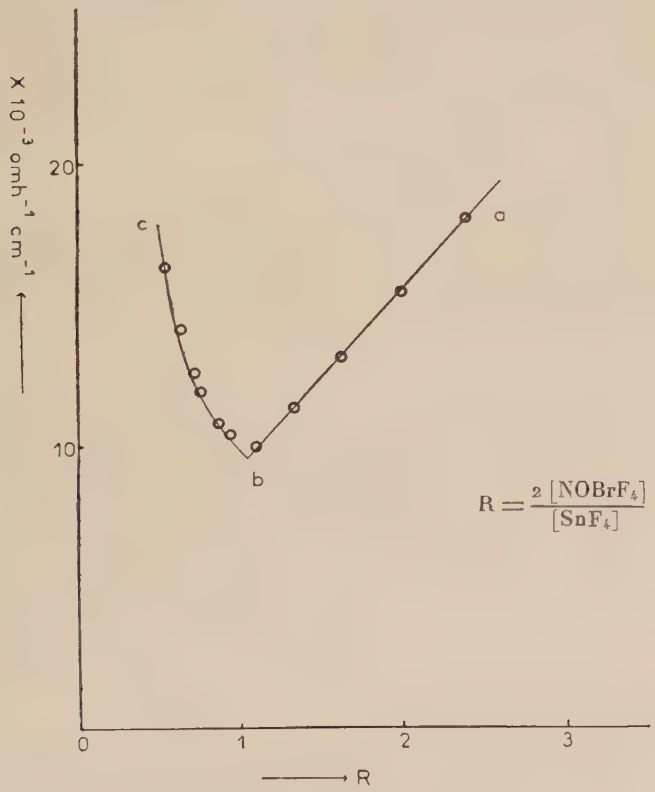


Fig. 9.

l'étain pur en feuille. Les cristaux obtenus ont été chauffés vers 250° sous courant d'azote pur et sec, pour les débarrasser de l'excès de fluorure de brome. Le tétrafluorure ainsi obtenu est conservé dans un

tube d'hostaflon, au dessiccateur, à l'abri de l'humidité. La courbe 9 concerne une opération effectuée à 20° mettant en œuvre 328 mg de SnF_4 et 328 mg de $NOBr_4$ pour 10 g environ de trifluorure de brome.

b) *Addition de* $NOBrF_4$ *à une solution de fluorure d'étain.* — On utilise SnF_4 (174 mg), préparé de la même manière que précédemment ; on ajoute des cristaux de $NOBrF_4$ (570 mg), sublimé dans un tube de nickel, température 20° (poids de solvant : environ 10 g au total) (fig. 10).

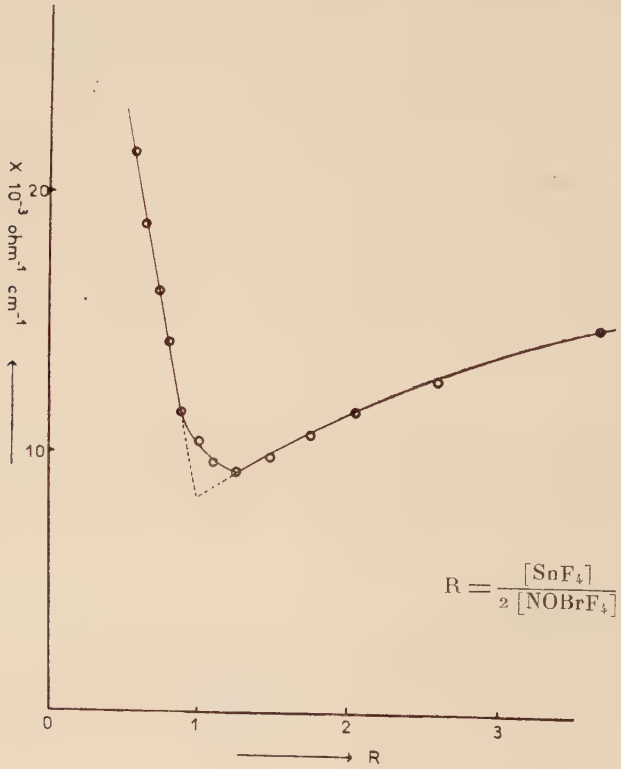


Fig. 10.

Remarque sur la conductimétrie. — Les courbes de conductimétrie (fig. 9 et 10) ont une partie linéaire. Sur la courbe de la figure 9, nous partons en *a* d'une solution pure de $NOBrF_4$; la partie rectiligne correspond à la disparition des ions BrF_4^- :

Solvolyse ionisante du fluorure d'étain :

$$SnF_4 + 2BrF_3 \rightarrow SnF_6^{=} + 2BrF_2^{+} \qquad (1)$$

suivie d'une neutralisation mutuelle des ions du solvant :

$$2BrF_2^+ + 2BrF_4^- \rightarrow 4BrF_3. \qquad (2)$$

Donc, une molécule de SnF_4 fait disparaître deux ions BrF_4^- et apparaître un ion $SnF_6^=$, la conductibilité décroît.

Lorsque tous les ions BrF_4^-, issus de la dissociation de $NOBrF_4$, ont disparu, l'addition de SnF_4 forme trois ions par molécule : $SnF_6^=$ et $2BrF_2^+$; la conductibilité croît. Mais la dissociation de SnF_4 est limitée par effet de masse lorsque sa concentration augmente. On s'explique ainsi la limitation relative de l'accroissement de la conductibilité.

L'addition ou la disparition des ions BrF_4^- fait varier linéairement la conductivité, ce qui traduit une dissociation complète de $NOBrF_4$.

Titane hexafluorure de nitrosonium.

Le fluorure de brome dissout le tétrachlorure de titane avec réaction vive et inflammation ; du chlore et du brome sont libérés. La solution maintenue vers 150°-200° perd peu à peu son solvant et devient de la couleur et de la consistance du miel.

Il est très difficile d'obtenir un solide correspondant au tétrafluorure pur TiF_4 ; ce dernier est de plus d'une manipulation très délicate, car il est excessivement hygroscopique.

Nous n'avons donc utilisé que des solutions obtenues par action du trifluorure de brome sur le tétrachlorure de titane. Si, à une telle solution, on ajoute des cristaux de $NOBrF_4$, la solution obtenue se prend rapidement en masse par apparition d'un volumineux précipité d'aiguilles fines et bien cristallisées, qui constituent sans doute un sel solvaté. Par chauffage vers 150°, ce sel laisse un résidu blanc dont nous avons fait l'analyse.

Le titane est déterminé comme oxyde après double précipitation en milieu ammoniacal à l'ébullition.

Voici des résultats :

	g p. 100		
	Ti	F	N
N° 1	22,2	50,0	11,6
N° 2	22,5	50,2	12,1
Calculé pour $(NO)_2TiF_6$	21,58	51,37	12,62

Ces nombres s'accordent avec la formule $(NO)_2TiF_6$. Ce corps avait déjà été préparé par Seel et Massat ([27]), par réaction dans $NOSO_2F$, ainsi que par Woölf ([26]). Ce dernier envisageait une solvolyse pour expliquer l'écart entre les nombres donnés pour les analyses et les proportions calculées :

$$(NO)_2TiF_6 + 2BrF_3 \rightarrow TiF_4 + 2NOBrF_4.$$

En fait, la courbe de conductibilité indique une dissociation solvolytique du sel ainsi formé. En distillant BrF_3 en présence d'un excès de $NOBrF_4$, on remédie en partie à cet inconvénient. En tout cas, l'examen radiocristallographique n'indique pas la présence de TiF_4.

Étude conductimétrique. — Nous n'avons effectué l'étude conductimétrique que dans un sens : addition de $NOBrF_4$ à une solution de TiF_4 dans BrF_3. En effet, l'étude inverse — addition de TiF_4 à une solution

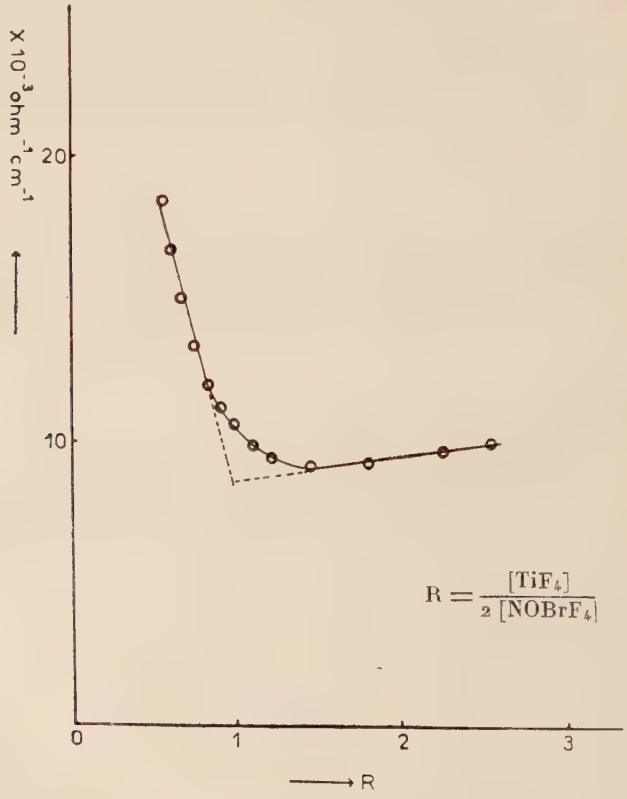


Fig 11.

de $NOBrF_4$ — est imprécise pour les raisons suivantes : le résidu de la distillation vers 200°-250° d'une solution de TiF_4 dans BrF_3 contient toujours un peu de solvant. On ne peut élever la température car TiF_4 est assez volatil (E = 284°). D'autre part, la grande avidité de ce fluorure pour l'humidité le rend d'un maniement délicat, même en utilisant un dispositif sous atmosphère conditionnée. A titre d'exemple, la courbe de la figure 11 résume une expérience.

On a utilisé une solution contenant 310 mg de titane pour 10 g environ de trifluorure de brome ; elle est additionnée progressivement de 430 mg de $NOBrF_4$.

Cette courbe a une allure différente de celle obtenue dans des conditions analogues avec SnF_4 et $NOBrF_4$. Elle ne manifeste pas de discontinuité, mais, par extrapolation, en prolongeant le début et la fin qui sont rectilignes, on détermine un point a qui correspond au rapport moléculaire :

$$R = \frac{TiF_4}{2[NOBrF_4]} = 1.$$

Nous pouvons ainsi constater la solvolyse de $(NO)_2TiF_6$ déjà signalée par Woolf ([26]).

Manganèse hexafluorure de nitrosonium.

Le fluorure de manganèse (III) est très peu soluble dans le fluorure de brome. L'attaque du chlorure de manganèse anhydre par BrF_3 donne un dégagement de chlore et de brome. Le fluorure MnF_3 formé est un précipité brun rouge. Une fraction du manganèse est solubilisée, sans doute sous forme d'un complexe de MnF_3 avec BrF_3. Le précipité de MnF_3 peut être débarrassé de l'excès de fluorure de brome par chauffage dans une nacelle de téflon vers 200° C sous un courant d'azote sec. Mais il devient insoluble dans le trifluorure de brome. Ce fait a été vérifié par conductimétrie : ni BrF_3, ni une solution de $NOBrF_4$ ne présentent de variation de conductibilité même en plusieurs jours après addition de MnF_3 desséché à 200° C.

On peut aussi préparer des solutions de MnF_3 à partir de l'iodate de manganèse que l'on dissout dans BrF_3. Cependant, bien qu'il soit impossible d'en isoler le tétrafluorure de manganèse, ces solutions se comportent comme si ce corps y existait dissous ([29]).

Nous avons utilisé une suspension de MnF_3 dans le fluorure de brome et y avons dissous à chaud un excès de $NOBrF_4$. On laisse en contact à 100° plusieurs heures, puis on chasse l'excès de BrF_3 et on

([29]) A. G. Sharpe et A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, 1951, 798-801.

sublime l'excès de $NOBrF_4$ vers 120°-150°. On obtient un résidu facilement séparé en deux parties :

— MnF_3 qui n'a pas réagi, rouge brun,

— un composé jaune clair qui donne avec l'eau la réaction des sels de nitrosonium (« test de la goutte d'eau »).

Ce composé, par analyse radiocristallographique, ne présente pas de traces de trifluorure de manganèse, mais donne un cliché analogue à ceux de K_2TiF_6 et de K_2GeF_6. L'analyse chimique est faite sur un échantillon hydrolysé en flacon bouché (l'hydrolyse en milieu neutre donne un précipité blanc ou pas de précipité du tout, contrairement à MnF_3 qui donne un précipité de MnO_2 hydraté). Le manganèse est séparé par précipitation de l'hydroxyde en milieu ammoniacal, oxydation à chaud et pesée comme oxyde Mn_3O_4. Nous avons aussi utilisé la colorimétrie du permanganate.

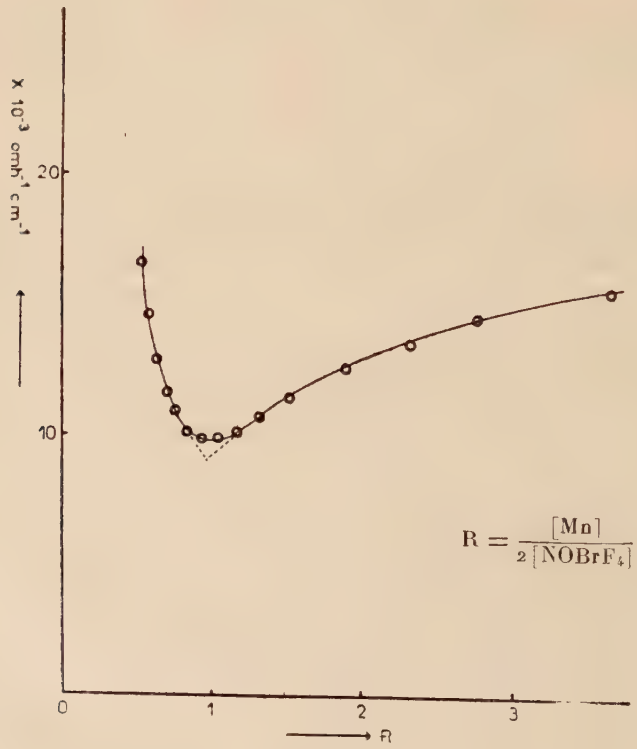


Fig. 12.

Voici des résultats :

	g p. 100		
	Mn	F	N
N° 1	23,7	49,0	12,5
N° 2	23,8	48,8	12,1
Calculé pour $(NO)_2MnF_6$	24,0	49,79	12,24

Conductimétrie. — Nous avons mis en évidence la variation de la conductibilité électrique des solutions de fluorure de manganèse par addition de $NOBrF_4$. La courbe de la figure 12 illustre une manipulation qui a utilisé une solution de fluorure de manganèse (35,6 mg de manganèse pour 10 g environ de BrF_3), avec addition progressive de 437 mg de $NOBrF_4$. On porte en abscisse le rapport moléculaire :

$$R = \frac{(Mn)}{2(NOBrF_4)}$$

et en ordonnée la conductibilité en $ohm^{-1}\ cm^{-1}.10^{-3}$.

Un minimum s'observe sur cette courbe pour un rapport R égal à 1, ce qui traduit la formation de $(NO)_2MnF_6$. Ce « sel » de nitrosonium n'avait pas, à notre connaissance, été signalé jusqu'à présent.

Il n'est pas possible d'examiner le cas inverse : addition de fluorure de manganèse à une solution de $NOBrF_4$ par suite de l'insolubilité du trifluorure de manganèse sec dans le trifluorure de brome.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous avons apporté notre contribution à l'étude du trifluorure de brome BrF_3 comme milieu ionisé et ionisant. Ce solvant est d'un intérêt tout particulier malgré son extrême réactivité : de nombreuses réactions y sont réalisables, en particulier des échanges d'ions.

Nous avons étudié la base brome tétrafluorure de nitrosonium $NOBrF_4$ dont l'existence hypothétique avait été envisagée par Woolf (*loc. cit.*). Nous avons isolé cette base et en avons étudié les propriétés.

Mais la réalisation de ce travail était conditionnée par la possibilité de préparer les réactifs fluorés indispensables et qui n'existent pas dans le commerce. Pour cela, nous avons réalisé une cellule à fluor adaptée à nos besoins. Sa réalisation nous a amenés à nous pencher sur un

certain nombre de problèmes relatifs à la préparation du fluor et à sa purification.

1) *Nous avons construit et utilisé une cellule à fluor du type « moyenne température »* (entre 70° et 100° C). — L'anode est en nickel, la cathode en cuivre et le bain d'électrolyte a la composition KF, 3HF avec addition de 1 p. 100 de fluorure de lithium. La cellule contient 3 000 g de ce bain. Nous avons évité les phénomènes de bipolarité et de corrosion excessive du diaphragme en réalisant ce dernier en plastique fluoré : polytétrafluoréthylène ou téflon. C'est à notre connaissance le premier essai fructueux d'utilisation du téflon pour la construction du diaphragme. Si la résistance chimique de ce plastique est bonne, même vis-à-vis du fluor à 100°, on ne peut que déplorer les défaillances mécaniques qui abrègent la durée de vie de ce diaphragme. Nous avons pu cependant opérer, sans avoir à le remplacer, pendant un millier d'ampères heures, ce qui est raisonnable à l'échelle de notre travail.

L'intensité de courant utilisée est 8 à 15 ampères sous une tension de 8 à 11 volts, ce qui correspond à un débit gazeux commode pour les expériences de laboratoire.

Cette cellule est encore en service après un travail de plusieurs milliers d'ampères-heures. L'élimination de l'acide fluorhydrique se fait au mieux par voie chimique : action sur le fluorure de sodium pour donner « le fluorure acide » NaF, HF. Dans ce but, nous avons utilisé un dispositif original permettant un passage prolongé des gaz sur le fluorure de sodium en poudre, sans toutefois apporter de résistance supplémentaire à la circulation du fluor ou même s'y opposer par obstruction. Ce dispositif comporte deux colonnes à plateaux garnis de fluorure de sodium sec.

Nous avons préparé le trifluorure de brome par synthèse directe : barbotage de fluor dans le brome liquide. Afin d'obtenir un produit pur, nous avons effectué cette opération dans un appareil en plastiques fluorés. Un traitement ultérieur permet d'éliminer les impuretés volatiles.

Le trifluorure de brome ainsi obtenu possède une conductibilité de $7{,}0\ 10^{-3}$ $ohm^{-1}\ cm^{-1}$ à 20° C.

2) *Le brome tétrafluorure de nitrosonium* $NOBrF_4$ résulte de l'action, au voisinage de 20° C, de l'oxyde d'azote NO sur le trifluorure de brome :

$$3NO + 4BrF_3 \rightarrow 3NOBrF_4 + \frac{1}{2} Br_2.$$

La réaction est rapide et exothermique. Le produit obtenu, solide blanc, peut être purifié par sublimation vers 100°-120° C dans un appareil de nickel. On obtient ainsi $NOBrF_4$ très pur et parfaitement cristallisé sous forme de prismes ou d'octaèdres quadratiques.

Planche I

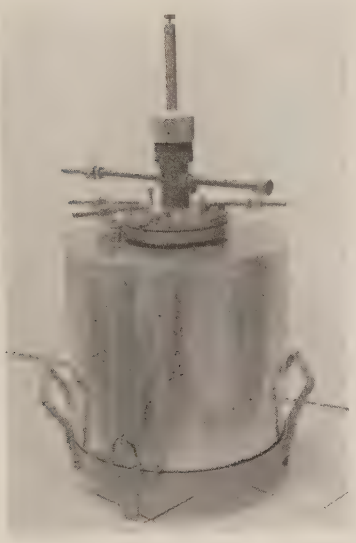


Fig. 1.

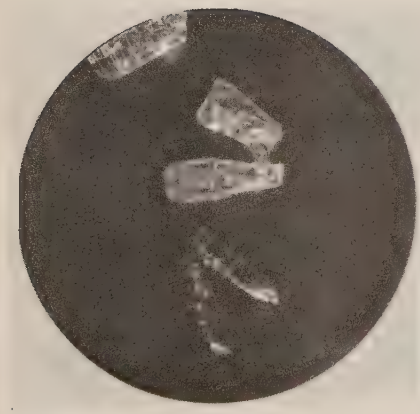


Fig. 2.

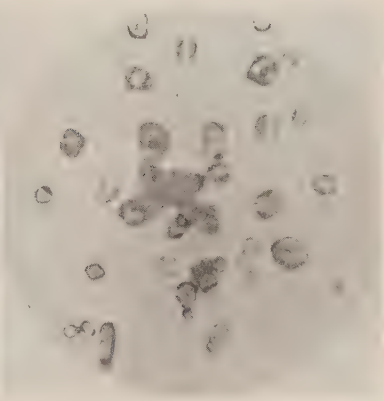


Fig. 3.

Masson et Cie, Éditeurs

Planche I *(suite)*

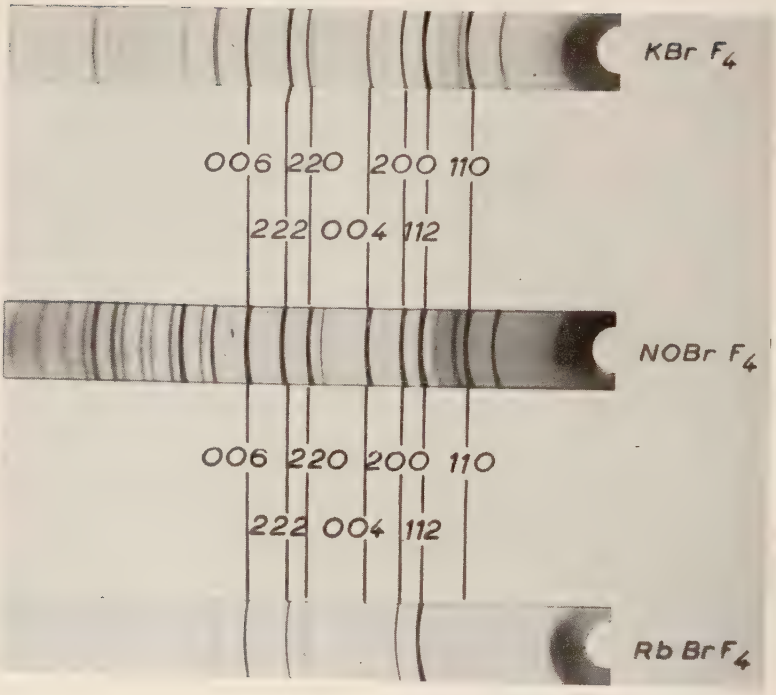


Fig. 4.

Enfin, nous avons mis à profit la différence de solubilité de $NOBrF_4$ dans le trifluorure de brome entre 0° et 100°, pour le purifier par recristallisation ; en refroidissant des solutions saturées à chaud, on obtient de fines aiguilles non « solvatées » et possédant la même forme cristalline que le produit sublimé.

La structure quadratique $\left(\frac{c}{a} = 1{,}73\right)$ avec 4 molécules par maille semble être sans équivoque. Nous avons obtenu pour les paramètres de la maille :

$$a = 6.28 \pm 0{,}04 \text{ Å}$$
$$c = 10{,}84 \pm 0{,}06 \text{ Å}.$$

La densité mesurée au pycnomètre :

$$d = 2{,}93 - 2{,}95 \text{ à } 20° \text{ C}$$

est en accord avec la densité calculée à l'aide des données cristallographiques.

La structure de $NOBrF_4$ semble voisine de celle de $KBrF_4$ qui a fait l'objet d'un récent travail (S. Siégel, *loc. cit.*).

Du point de vue chimique, le brome tétrafluorure de nitrosonium possède une grande réactivité. Son hydrolyse est facile ; il se colore et donne un brouillard à l'air humide. L'eau liquide le détruit rapidement avec un bruit strident. De nombreux solvants organiques sont attaqués, parfois avec inflammation.

De nature ionique, le brome tétrafluorure de nitrosonium donne avec le trifluorure de brome des solutions conductrices du courant électrique. La conductibilité à 20° C croît linéairement avec la concentration, pour des solutions de titre inférieur à $\frac{M}{5}$; la pente de la droite est environ : 1,2 10^{-2} ohm^{-1} cm^{-1}/mole.

La nature ionique de ce composé et sa dissociation en solution dans le trifluorure de brome :

$$NOBrF_4 \rightarrow NO^+ + BrF_4^-$$

semblent confirmées par les réactions auxquelles il donne lieu au sein de ce liquide.

Nous avons été ainsi amenés à étudier le comportement des solutions de $NOBrF_4$ dans BrF_3 Le brome tétrafluorure de nitrosonium y manifeste des propriétés basiques. Cela est en accord avec son ionisation si l'on admet pour le solvant l'équilibre :

$$2BrF_3 \rightleftarrows BrF_4^- + BrF_2^+.$$

$NOBrF_4$ est donc une base analogue à $KBrF_4$, $NaBrF_4$, $Ca(BrF_4)_2$, déjà isolées et étudiées.

3) *La neutralisation de la « base » $NOBrF_4$ par un « acide » en milieu de trifluorure de brome donne un « sel de nitrosonium ».*

a) Dérivés du silicium et du germanium. — La réaction :

$$\underset{\text{gaz}}{SiF_4} + 2\underset{\text{crist}}{NOBrF_4} \rightarrow \underset{\text{crist}}{(NO)_2SiF_6} + 2\underset{\text{vap}}{BrF_3}$$

se fait au voisinage de 20° C ; elle est quantitative. Cette réaction entre un anhydride et une base peut être comparée à la carbonatation d'un alcali par le gaz carbonique. $(NO)_2SiF_6$ est un solide blanc cristallisé ; il est volatil et peut être sublimé vers 250° C.

Le dérivé correspondant au germanium $(NO)_2GeF_6$ s'obtient de la même façon et possède des propriétés voisines. Son spectre de rayons X, en particulier, présente des raies aux mêmes positions respectives et avec des intensités comparables. Solide blanc, il est totalement et rapidement hydrolysé à l'air humide, comme $(NO)_2SiF_6$. Il est moins volatil que le dérivé du silicium.

b) Dérivés de l'étain, du titane et du manganèse. — Les « acides » correspondant à SnF_4, TiF_4 et à un hypothétique tétrafluorure de manganèse MnF_4 ne sont pas connus. Leurs solutions ont toutefois des propriétés acides et réagissent avec $NOBrF_4$. On peut ainsi isoler par évaporation des solutions correspondantes, les « sels » $(NO)_2SnF_6$, $(NO)_2TiF_6$, $(NO)_2MnF_6$. La réaction qui leur donne naissance est du type :

$$(F_2Br)_2(SnF_6) + 2(NO)(BrF_4) \rightarrow (NO)_2(SnF_6) + 4BrF_3.$$

Nous avons utilisé la conductimétrie pour confirmer ces réactions. La conductibilité électrique d'une solution de fluorure métallique décroît d'abord par addition de $NOBrF_4$, puis croît ensuite, après un minimum correspondant à un rapport :

$$R = \frac{MeF_4}{2(NOBrF_4)} = 1.$$

On peut noter que ces « sels » n'accroissent que peu la conductibilité du solvant.

$(NO)_2SnF_6$ est un solide blanc, soluble dans le trifluorure de brome, d'où on peut l'isoler par évaporation.

$(NO)_2TiF_6$, blanc également, subit par contre une « solvolyse » assez nette, confirmée par l'absence de point anguleux sur la courbe de conductibilité. On peut toutefois l'obtenir en évaporant sa solution en présence d'un excès de $NOBrF_4$.

$(NO)_2MnF_6$ est jaune, comme K_2MnF_6 ; son hydrolyse est très rapide. Ce « sel » n'avait pas encore été signalé.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3987. — 10-1959.

SUR LA SUBSTITUTION DANS QUELQUES FERRITES SPINELLES DES IONS FERRIQUES PAR DES IONS VANADIUM ET GALLIUM TRIVALENTS (*)

Par Maurice LENSEN

SOMMAIRE

Introduction.

Chapitre premier.

Propriétés cristallographiques des spinelles.
Propriétés magnétiques des spinelles.

Chapitre II.

Préparation des produits.
Méthodes d'étude.

Chapitre III.

Système V_2O_3MO(M = Mn, Fe, Co).
Système $V_2O_3MnO - Fe_2O_3MnO$.
Système $V_2O_3FeO - Fe_2O_3FeO$.
Système $V_2O_3CoO - Fe_2O_3CoO$.

Chapitre IV.

Système Ga_2O_3MO(M = Mn, Fe, Co).
Système $Ga_2O_3MnO - Fe_2O_3MnO$.
Système $Ga_2O_3FeO - Fe_2O_3FeO$.
Système $Ga_2O_3CoO - Fe_2O_3CoO$.

Conclusions générales.

Bibliographie.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 28 février 1958 devant la Commission d'examen.

Annales de Chimie, 1959

INTRODUCTION

Les réactions dans l'état solide sont depuis quelques années l'objet de travaux de plus en plus nombreux. Des Congrès et Colloques internationaux ont permis, par les recherches présentées et les discussions qui suivirent, d'envisager de façon nouvelle les échanges d'ions entre cristaux et les migrations d'ions à l'intérieur d'une phase. L'usage de méthodes d'investigations nombreuses et précises parmi lesquelles la spectrographie aux rayons X et surtout les déterminations de propriétés magnétiques a facilité l'étude des transformations se produisant à l'état solide.

Parmi les nombreux composés étudiés les ferrites et surtout les ferrites spinelles occupent une place privilégiée. Ces ferrites ont en effet une importance capitale tant au point de vue de leurs applications en radiotechnique qu'au point de vue de l'apport qu'ils ont fait à nos connaissances sur la structure de l'état solide et sur le magnétisme.

Les études déjà entreprises sur les spinelles ont permis de définir un certain nombre de leurs propriétés. Au point de vue structure ils appartiennent tous au système cubique à faces centrées. Les ions oxygène délimitant deux sortes de sites cristallographiques : il sera possible suivant la répartition des cations dans ces sites d'avoir des spinelles directs, inverses ou mixtes. Au point de vue magnétisme, Néel, par extension de sa théorie de l'antiferromagnétisme, a apporté de la clarté dans ce domaine en montrant que le ferromagnétisme des ferrites était dû à des interactions indirectes et que les ferrites sont en fait des « ferrimagnétiques ». Ces interactions ont pour effet de provoquer un couplage antiparallèle entre les moments des ions des deux sites cristallographiques.

L'ensemble des théories sur les spinelles a suscité de nombreux travaux de vérification. Les recherches entreprises ont surtout porté sur la substitution des ions bivalents. La substitution des ions ferriques a été jusqu'ici assez peu étudiée. Les travaux existant montrent que c'est surtout dans le cas du ferrite de nickel que l'on a substitué les ions Fe^{3+}. Cette substitution fut faite par les ions Al^{3+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Sc^{3+}. Pour les autres spinelles on a seulement étudié la substitution des ions Fe^{3+} par Al^{3+} dans les ferrites de fer et de magnésium et par des ions Cr^{3+} dans les ferrites de fer et de manganèse.

Nous avons essayé d'apporter une nouvelle contribution à cette étude en étudiant la substitution des ions Fe^{3+} dans la magnétite, le ferrite de cobalt et le ferrite de manganèse, par des ions V^{3+} et Ga^{3+}. Ce travail nous a conduit à préparer et à étudier une nouvelle série de spinelles de formule Ga_2O_3MO où $M = Fe^{2+}$, Mn^{2+}, Co^{2+}.

Nous nous sommes attaché dans cette étude à déterminer les propriétés magnétiques et les paramètres cristallins des ferrites substitués étudiés. Nous avons employé :

— l'analyse par rayons X pour déterminer la structure et le paramètre des produits formés ;

— l'analyse thermomagnétique pour suivre l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température ;

— la détermination des moments magnétiques pour préciser la position des cations dans le motif cristallin.

Notre travail se divise en quatre parties :

I. — *Notions théoriques cristallographiques et magnétiques sur les spinelles.*

II. — *Techniques opératoires.*

III. — *Étude de la substitution des ions* Fe^{3+} *par des ions* V^{3+} *dans les ferrites de fer, de cobalt et de manganèse.*

IV. — *Étude de la substitution des ions* Fe^{3+} *par des ions* Ga^{3+} *dans les ferrites de fer, de cobalt et de manganèse.*

CHAPITRE PREMIER

Notions théoriques cristallographiques et magnétiques sur les spinelles.

L'interprétation de nos résultats faisant constamment appel aux propriétés cristallographiques et magnétiques des ferrites, nous allons dans ce chapitre étudier du point de vue théorique ces propriétés. Nous résumerons successivement ce que l'on sait des propriétés cristallographiques des spinelles puis des propriétés magnétiques.

I. — *Propriétés cristallographiques des spinelles.*

Le réseau cristallin du « spinelle » $MgAl_2O_4$ et des composés chimiques de formule générale $MeMe'_2O_4$, où Me est un ion bivalent et Me' un ion trivalent, est bien connu. Les premiers travaux sur la structure de $MgAl_2O_4$ et Fe_3O_4 furent l'œuvre de W. H. Bragg (1) et Nishikawa (2).

Le cube élémentaire contient 8 « molécules » et 32 oxygènes. Ces derniers sont à peu près en contact les uns des autres et forment un sous-réseau cubique à faces centrées. Les huit ions Me et les seize

ions Me′ se logent dans les sites cristallographiques délimités par les oxygènes. Cette structure peut se représenter par la figure 1*a*.

Le fait important dans cette structure est qu'il existe deux sortes de sites où viennent se placer les ions Me et Me′. Dans les sites tétaédriques ou sites A les cations sont entourés par quatre oxygènes, dans les sites octaédriques ou sites B ils sont entourés par six oxygènes. Nous aurons dans l'édifice cristallin un site tétraédrique pour deux sites octaédriques, soit par maille huit sites tétraédriques et seize octaédriques. Il est commode, pour placer ces sites dans la maille, d'effectuer une translation d'une demi arête et de diviser la maille en huit cubes élémentaires identiques d'arête $a/2$. La figure 1*b* montre le cube obtenu après une translation de $a/2$ et indique les positions des sites octaédriques et tétraédriques.

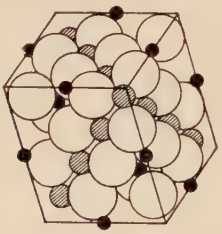


Fig. 1 *a*.

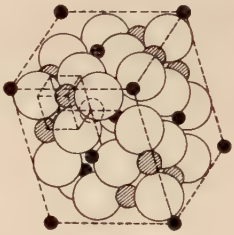


Fig. 1 *b*.

Les sphères noires représentent les ions en position tétraédrique, les sphères hachurées les ions en position octaédrique, les grandes sphères les ions oxygènes.

L'existence de deux sites différents va avoir pour conséquence que les cations Me et Me′ pourront suivant leur rayon atomique, leur charge électrique se répartir dans l'un ou l'autre site. Suivant la répartition des cations le spinelle sera :

— normal ou direct avec un ion trivalent dans chaque site octaédrique et un ion bivalent dans chaque site tétraédrique. Cette distribution peut s'indiquer dans la formule que nous écrirons :

$$MeMe'_2O_4 ;$$

— inverse avec un ion bivalent dans les sites octaédriques, un ion trivalent dans les sites octaédriques et un dans les sites tétraédriques. La formule dans ce cas s'écrira :

$$Me'MeMe'O_4 .$$

— « intermédiaire » ou « mixte » avec une répartition des ions- bi et

trivalents à la fois dans les sites tétraédriques et dans les sites octaédriques. La formule de ce type de composé sera de la forme :

$$\underset{\text{Sites A}}{Me'_x Me_{1-x}} \qquad \underset{\text{Sites B}}{Me_x Me'_{2-x}} \qquad O_4$$

où x représente la fraction d'ions trivalents Me′ dans les sites A ou sites tétraédriques.

Cette dernière formule peut représenter une organisation quelconque des cations :

pour $x = 1$ le spinelle est inverse,
pour $x = 0$ le spinelle est normal,
pour $x = 0{,}66$ le spinelle est statistiquement désordonné.

La détermination du type auquel appartient un spinelle peut être faite grâce à des mesures d'intensité de raies de diffraction X en utilisant par exemple la méthode de Bertaut (3). Cet auteur détermine la fraction d'ions trivalents occupant les sites A par des mesures du rapport des intensités des raies 400 et 220 ou 400 et 422. Sa notation des spinelles, différente de celle de Néel que nous avons adoptée est de la forme :

$$Me^{3+}_{2\lambda} \qquad Me^{2+}_{1-2\lambda} \qquad Me^{2+}_{2\lambda} \qquad Me^{3+}_{2-2\lambda} \qquad O^{2-}_{4}.$$

La comparaison entre les deux formules montre que l'on a : $2\lambda = X$. Les valeurs $\lambda = 0$, $\lambda = 1/3$ et $\lambda = 1/2$ correspondent respectivement aux spinelles normaux, statistiquement désordonnés et inverses.

Pour la détermination des intensités de raies le tableau suivant qui classe les plans cristallographiques en six catégories (première colonne) est d'un usage commode : la deuxième colonne donne pour chaque catégorie la valeur correspondante de $(h^2 + k^2 + l^2)$. Les colonnes suivantes indiquent les coefficients par lesquels on doit multiplier les facteurs atomiques de l'oxygène et des ions placés en A et B dans le calcul du facteur de structure F calculé.

Catégories	$h^2 + k^2 + l^2$	Oxygènes	Sites A	Sites B	F_1
a	$32n$	$+4$	1	2	0
b	$16n + 11$		$\sqrt{2}/2$	1	$-(\sqrt{2}-1)$
c	$16(2n-1)$	$+4$	-1	2	$+4$
d	$32n + 12$	-4		2	2
e	$16n + 8$		1		-2
f	$16n + 3$		$-\sqrt{2}/2$	1	$(\sqrt{2}+1)$

Prenons par exemple le plan 400 pour lequel $h^2 + k^2 + l^2 = 16$, il appartient à la catégorie $c(n = 0)$, pour laquelle interviennent quatre

oxygènes, un ion en site A, deux ions en site B. Le facteur de structure du plan 400 sera donc :

$$F_{400} = 4f_0 - f_A + 2f_B \tag{1}$$

en désignant par :

f_0 le facteur de structure atomique de l'oxygène,
f_A le facteur de structure de l'ion placé dans les sites A,
f_B le facteur de structure de l'ion placé dans les sites B.

Plusieurs cas peuvent se présenter :

a) Le spinelle est normal, les ions Me^{3+} sont dans les sites B, l'ion Me^{2+} dans le site A :

$$F_{400} = 4f_0 + 2f_{Me^{3+}} - f_{Me^{2+}}. \tag{2}$$

b) Le spinelle est inverse, les ions Me^{3+} sont en A et B, l'ion Me^{2+} en site B :

$$\left.\begin{aligned} F_{400} &= 4f_0 - f_{Me^{3+}} + f_{Me^{3+}} + f_{Me^{2+}} \\ F_{400} &= 4f_0 + f_{Me^{2+}} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

c) Le spinelle est mixte :

$$\left.\begin{aligned} F &= 4f_0 + 2\lambda f_{Me^{2+}} + (2-2\lambda) f_{Me^{3+}} - 2\lambda f_{Me^{3+}} - (1-2\lambda) f_{Me^{2+}} \\ F &= 4f_0 + 2f_{Me^{3+}} - f_{Me^{2+}} + 4\lambda (f_{Me^{2+}} - f_{Me^{3+}}) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Cette dernière formule est évidemment tout à fait générale et s'applique aux trois classes de spinelle pour le plan 400 considéré. On peut d'ailleurs l'écrire sous la forme suivante valable dans tous les cas :

$$F = F_0 + \lambda \Delta F_1 \tag{5}$$

où F_0 est le facteur de structure pour le spinelle normal : dans le cas de la raie 400 considérée :

$$F_0 = 4f_0 + 2f_{Me^{3+}} - f_{Me^{2+}}. \tag{6}$$

λ est la fraction d'ions trivalents dans les sites A.

Δ est la différence entre les facteurs de structure de l'ion bivalent et de l'ion trivalent.

F_1 est un facteur de structure dépendant de la catégorie à laquelle appartient la raie considérée. Nous avons dans la dernière colonne du tableau précédent indiqué les valeurs de F_1 pour les différentes catégories de raies. Pour la raie 400, $F_1 = 4$, valeur qui figure dans la formule générale (1).

La méthode de Bertaut (3) consiste à évaluer le rapport entre l'intensité des raies correspondantes aux plans 400 et 220. Ce rapport est égal à :

$$\frac{I_{400}}{I_{220}} = \frac{p_1 F^2_{400}}{p_2 h^2_{400}} \qquad (7)$$

où p_1 et p_2 sont les facteurs de multiplicité des plans 400 et 220. En développant cette formule nous aurons :

$$\frac{I_{400}}{I_{220}} = \frac{6 \mid F_0 + 4\lambda\Delta \mid^2}{12 \mid F'_0 - 2\lambda\Delta \mid^2}. \qquad (8)$$

Les rapports expérimentaux sont déterminés à partir des intensités des raies 400 et 220. Ces intensités se déduisent des enregistrements microphotométriques par évaluation de l'aire du pic correspondant à la raie considérée. Cette intensité expérimentale doit être corrigée du facteur de polarisation et du facteur de Lorentz, tous deux fonction de l'angle de diffraction et également d'un facteur d'absorption dépendant de la nature du composé, de la forme de l'échantillon, de la section du faisceau et des conditions géométriques du montage.

On compare ce rapport expérimental au rapport théorique calculé à partir des facteurs de structure atomique. Ces facteurs donnés dans les tables doivent être corrigés d'un terme variable suivant les ions considérés et la longueur d'onde utilisée. Ce terme correctif, dû à un effet de dispersion anormal, est donné dans des tables (4).

Une autre méthode de détermination du type de spinelle est la méthode analogique de Verwey et Heilmann (5). Ces auteurs ont constaté qu'il existe une différence de 0,12 Å entre les paramètres des chromites de zinc, de cadmium et ceux des ferrites correspondants. Cette différence n'est plus que 0,05 Å entre les chromites de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel et les ferrites correspondants. Compte tenu de la différence des rayons atomiques de Cr^{3+} et de Fe^{3+} on devrait observer une variation de paramètre relativement importante entre chromites et ferrites si tous appartenaient au même type de spinelles. Verwey et Heilmann concluent que les ferrites $MeFe_2O_4$ où $Me = Mn^{2+}$, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} ne peuvent être du même type que les chromites : ceux-ci étant normaux, les ferrites doivent être inverses. Cette hypothèse se vérifie par comparaison des aluminates et des ferrites.

Il ressort des travaux de Verwey et Heilmann, que les ions Fe^{3+} semblent montrer une certaine préférence pour une contribution homopolaire avec un entourage de $4O^{2-}$. Le fait que les ferrites de zinc et de cadmium soient directs s'explique facilement si l'on admet que les ions Zn^{2+} et Cd^{2+} ont une préférence plus marquée pour les sites tétraédriques que les ions Fe^{3+}. Cette préférence de Zn^{2+} et Cd^{2+} pour

un entourage tétraédrique est bien connue puisqu'elle existe dans un certain nombre de leurs composés comme ZnO, ZnS, CdO, CdS, etc. D'après Kröger (6) et Kimball (7) l'explication en serait la suivante : Zn^{2+} et Cd^{2+} ont une couche d complète et la distance entre la couche d et la couche s inoccupée est très petite : il y aurait possibilité d'une hybridation de trois électrons de d et d'un électron de s pour former quatre liaisons en position tétraédrique. Ce phénomène doit également se rencontrer pour Ga^{3+} et In^{3+}, ces deux éléments ayant une configuration électronique analogue à celle de Zn^{2+} et Cd^{2+}. Par suite, In^{3+} et Ga^{3+} devraient également avoir une préférence pour les sites tétraédriques.

En conclusion de leurs travaux, Verwey et Heilmann donnent les règles suivantes :

a) les ions trivalents (et tétravalents) en accord avec les lois de l'électrostatique ont une préférence pour les sites octaédriques ;

b) les ions Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} font exception à cette règle et préfèrent les sites tétraédriques ;

c) parmi les ions bivalents, Zn^{2+} et Cd^{2+} ont une préférence pour les sites tétraédriques et pourraient dans ce cas contrecarrer la préférence des ions Fe^{3+}, Ga^{3+} et In^{3+} pour ces sites.

II. — *Propriétés magnétiques des spinelles.*

Pour interpréter les propriétés magnétiques des ferrites nous ne pouvons mieux faire que de reprendre la théorie de Néel (8) qui suffit à expliquer les propriétés observées. Le problème général consiste à étudier les propriétés magnétiques d'un composé comprenant des ions magnétiques répartis suivant deux sites : les sites tétraédriques ou sites A et les sites octaédriques ou sites B. Ces ions sont caractérisés magnétiquement par le nombre quantique j et le facteur de Landé g ; leur moment magnétique élémentaire est égal à $\mu_B jg$ en désignant par μ_B le magnéton de Bohr. Pour un ion-gramme le moment M à la saturation absolue sera donné par :

$$M = Ngj\mu_B$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Exprimé en magnéton de Bohr le moment ionique sera gj, en négligeant la contribution orbitale. Nous avons groupé dans un tableau les valeurs de j pour un certain nombre d'ions. La valeur de g est en général voisine de 2 pour un grand nombre de corps.

I) Théorie de Néel. — Pour un spinelle ferromagnétique, la base de la théorie de Néel repose sur le fait qu'il existe une interaction négative entre les moments des ions occupant les sites tétraédriques

Numéro atomique de l'ion									Electrons $3d$	Electrons célibataires	j
23	24	25	26	27	28	29	30	31			
V^{4+}									1	1	0,5
V^{3+}									2	2	1
V^{2+}	Cr^{3+}								3	3	1,5
V^{+}	Cr^{2+}	Mn^{3+}							4	4	2
		Mn^{2+}	Fe^{3+}	Co^{4+}					5	5	2,5
			Fe^{2+}	Co^{3+}	Ni^{4+}				6	4	2
				Co^{2+}	Ni^{3+}				7	3	1,5
					Ni^{2+}				8	2	1
						Cu^{2+}			9	1	0,5
						Cu^{+}	Zn^{2+}	Ga^{3+}	10	0	0

(sites A) et ceux des ions des sites octaédriques (sites B), c'est-à dire que les deux moments se placent antiparallèlement : le moment par molécule sera égal à la différence entre le moment résultant des ions placés dans les sites A et celui des ions placés dans les sites B.

Si nous prenons le cas de la magnétite Fe_3O_4, spinelle inverse, nous aurons comme moment résultant en prenant $g = 2$:

$$\underset{Fe^{3+}\ Fe^{2+}}{(\mu + \mu)} - \underset{Fe^{3+}}{\mu} \text{ soit } \underset{\text{Sites B}}{(5+4)} - \underset{\text{Sites A}}{5} = 4\mu_B$$

en bon accord avec les résultats expérimentaux (9, 10, 11, 12). En utilisant la notation de Néel, nous écrirons la formule des spinelles sous la forme générale :

$$\underset{\text{Sites A}}{Fe^{III}_{x_a}\ M_{1-x_a}}\quad \underset{\text{Sites B}}{Fe^{III}_{x_b}\ M_{2-x_b}}\quad O_4.$$

La théorie de Néel, qui, dans le cas des ferrites, a généralisé l'approximation du champ moléculaire, permet d'écrire, en supposant qu'il n'y a qu'une seule espèce d'ions magnétiques :

$$x_a + x_b = 1 \tag{9}$$

où x_a représente la fraction d'ions magnétiques dans les sites A et où x_b représente la fraction d'ions magnétiques dans les sites B.

Dans le cas d'une structure presque idéalement inversée $x_a \ll x_b$.

En désignant par M_A, M_B et M le moment magnétique d'un ion placé dans un site A, dans un site B et d'un ion considéré indépendamment de sa place on a :

$$M = x_a M_A + x_b M_B. \tag{10}$$

Sur les ions placés en A agit un champ h_A donné par :

$$h_A = n(\alpha x_a M_A - x_b M_B). \tag{11}$$

Sur les ions placés en B agit le champ h_B :

$$h_B = n(\beta x_b M_B - x_a M_A). \tag{12}$$

n est une constante positive relative à l'intégrale d'échange A-B :
α_a est proportionnel à l'interaction A-A,
β_a est proportionnel à l'interaction B-B.

Les vecteurs M_B et M_A ont des directions opposées (interactions négatives entre sites A et sites B) ; en substituant les valeurs absolues dans les formules (11) et (12) on obtient :

$$h_A = n(\alpha x_a M_A + x_b M_B) \tag{13}$$

$$h_B = n(\beta x_b M_B + x_a M_A). \tag{14}$$

La théorie de Néel prévoit différentes formes de courbes de variation de l'aimantation en fonction de la température suivant la valeur du rapport x_a/x_b.

Un cas simple est réalisé si $h_A = h_B$, c'est-à-dire quand :

$$\alpha x_a M_A + x_b M_B = \beta x_b M_B + x_a M_A. \tag{15}$$

A toute température $M_B = M_A$. Si :

$$\alpha x_a + x_b = \beta x_b + x_a, \tag{16}$$

$$x_a(1 - \alpha) = x_b(1 - \beta), \tag{17}$$

$$x_a(1 + |\alpha|) = x_b(1 + |\beta|), \tag{18}$$

en supposant α et β négatifs.

Le cas se présente si l'on a :

$$x_a \neq x_b \qquad \alpha \neq \beta$$

ou :

$$x_a \neq x_b \qquad \alpha \ll 1 \qquad \text{et} \qquad \beta \ll 1.$$

A ce cas correspondent les courbes b, d ou f de la figure 2.

Des variations anormales de l'aimantation avec la température peuvent se produire si l'on a :

$$x_a(1 - \alpha) \gg x_b(1 - \beta). \tag{19}$$

$$x_a(1 - \alpha) \ll x_b(1 - \beta). \tag{20}$$

(19) est réalisé si α est négatif et β positif. Dans ce cas la saturation augmente avec la température pour ensuite diminuer et disparaître vers le point de Curie (courbe c). Si (20) est valable, Néel prévoit un changement de signe de l'aimantation avec la température (courbe e).

Si α et β sont négatifs et si $\alpha\beta > 1$ il n'y aura pas d'aimantation

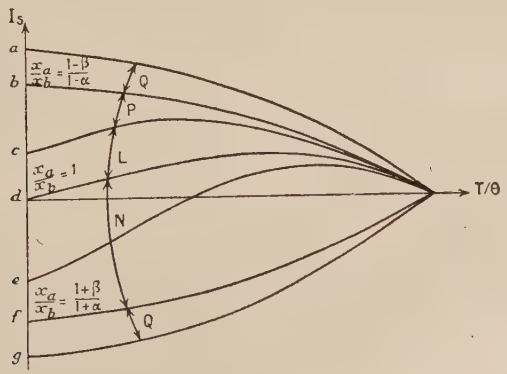


Fig. 2.

spontanée : un cas intéressant est celui où l'on se rapproche de cette limite et où α et β sont presque égaux. On a alors une courbe très aplatie comme on l'a observé pour des cristaux mixtes du ferrite de zinc avec la magnétite (13).

Ces différents types de courbes sont groupés dans le schéma précédent (fig. 2).

II) Cas de moments non parallèles dans chaque site. — Jusqu'ici nous avons envisagé le cas où les moments élémentaires des ions dans les sites A et B sont parallèles. Néel a montré que l'état d'énergie minimum dû au champ moléculaire à 0° K n'est pas nécessairement celui pour lequel tous les moments ioniques dans chaque site sont parallèles. On peut considérer deux possibilités suivant le site dans lequel les moments ne sont pas disposés parallèlement. A l'intérieur du réseau formé par les sites A, par exemple, certains sites seront occupés par un ion avec un moment ionique orienté dans une certaine direction, d'autres par un autre ion dont le moment ionique sera orienté dans une direction différente : nous distinguerons dans les sites A des sites A′ et des sites A″. De même dans les sites B nous aurons des sites B′ et des sites B″.

Yafet et Kittel (14) ont montré qu'un état d'énergie minimum est obtenu quand les moments ioniques élémentaires forment un arrangement ordonné soit dans les réseaux A′ et A″ ou dans les réseaux B′ et B″. Un cas simple peut être envisagé en considérant que dans chacun des sous-réseaux A′, A″, B′, B″ les moments ioniques élémentaires sont parallèles, mais les moments résultants de A′ et A″ (ou B′ et B″) forment un angle entre eux.

Les différentes possibilités d'arrangement sont schématisées dans la figure 3.

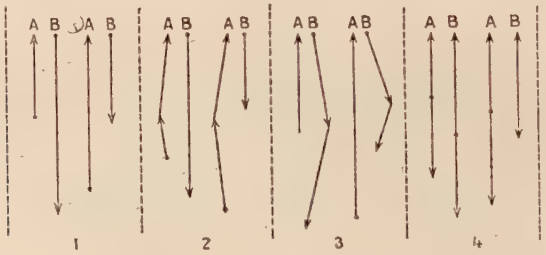


Fig. 3. — 1. Interaction AA et BB très faible devant l'interaction AB. 2. Interaction AA comparable à AB et interaction BB très faible. 3. Interaction AA très faible par rapport à AB et BB comparable à AB. 4. Interaction AA et BB très grande devant AB. Ce dernier cas ne se rencontre pas dans la pratique quand un seul type d'ion magnétique est présent, la géométrie des spinelles favorisant l'interaction AB.

Dans ces différents cas, le moment résultant M sera donné par les formules :

$$M = x_b M_B - x_a M_A \sin \varphi \tag{21}$$

$$M = x_B M_B \sin \psi - x_a M_A \tag{22}$$

où $180 - 2\varphi$ et $180 - 2\psi$ sont les angles entre les directions des moments magnétiques dans chacun des sites.

Considérons le cas 2 de la figure 3 : le champ moléculaire en A′ dû au réseau B et au réseau A″ a pour résultante :

$$n(x_b M_B + \alpha_2 x_a M_{a''}) = n\alpha_2 x_a M_{a'} \tag{23}$$

où $-\alpha_2$ est le rapport des interactions A′A″/AB.

Comme l'angle entre $\vec{h}_{A'}$ et $\vec{h}_{A''}$ est $180 - 2\varphi$ on a :

$$\sin \varphi = \frac{-x_b M_B}{\alpha_2 x_a M_A} \tag{24}$$

par substitution en (21) on a :

$$M = x_b M_B \left(1 + \frac{1}{\alpha_2}\right) \tag{25}$$

de même :

$$M = -x_a M_A \left(1 + \frac{1}{\gamma_2}\right) \tag{26}$$

où $-\gamma_2$ est le rapport des interactions B′B″/AB.

Dans le cas de spinelle ne contenant qu'un seul ion magnétique, la géométrie des spinelles favorisant les interactions AB, les coefficients α_2 et γ_2 restent faibles.

Dans un spinelle contenant deux types d'ions magnétiques M_1 et M_2, les interactions $M_1 - M_1$, $M_1 - M_2$, $M_2 - M_2$ peuvent être très différentes. Il est possible dans ce cas que l'on trouve pour $|\gamma_2|$ des valeurs supérieures à 1.

Ayant dans notre travail employé les symboles m_a et m_b pour désigner les moments des sites A et des sites B nous pouvons écrire :

$$m = m_b - m_a \sin \varphi = + m_b(1 + 1/\alpha_2). \tag{27}$$

$$m = m_b \sin \psi - m_a = - m_a(1 + 1/\gamma_2). \tag{28}$$

Il faut remarquer que lorsque les spinelles contiennent plusieurs ions magnétiques il devient nécessaire de faire intervenir d'autres interactions. Dans le cas de deux ions différents placés à la fois dans les deux sites il faut faire intervenir dix intégrales d'échanges. Avec ce nombre élevé de paramètres, il devient impossible de donner des résultats à moins d'admettre certaines simplifications. Niessen (15), en particulier, a modifié la théorie de Néel en introduisant trois inter-

actions différentes : n, n' et n'' mais en admettant par contre un certain nombre de simplifications; par exemple α et β sont constants pour les trois interactions. De plus $nn'' = n'^2$, $g_1 = g_2$, etc.

III) Superéchange. — La théorie élémentaire ne suffisant pas à expliquer tous les phénomènes observés dans les ferrites où en particulier un ion oxygène sépare les ions ferriques placés en A et en B et où cependant existe une interaction AB très grande, Néel a émis l'hypothèse que des interactions entre des ions métalliques peuvent se produire par l'intermédiaire des ions oxygènes et a désigné ce phénomène sous le nom de « superéchange ». Ces liaisons indirectes sont probablement fonction de plusieurs facteurs parmi lesquels on peut citer la charge électrique, la disposition géométrique, la distance des cations voisins ainsi que l'angle de deux liaisons M — O — M. L'état actuel de la théorie ne permet malheureusement pas de conclure de façon définitive sur ce mécanisme ni de le faire intervenir dans l'explication des propriétés des spinelles : c'est pourquoi nous nous bornerons à appliquer la théorie élémentaire.

CHAPITRE II

Techniques opératoires.

Dans ce chapitre nous étudierons les différentes techniques que nous avons employées tant pour la préparation de nos produits que pour leur étude. Ce chapitre se divisera en deux parties :

1) Préparation des produits.

2) Méthodes d'étude : dans un deuxième paragraphe nous rappellerons les caractères des trois méthodes principales :

a) **Analyse aux rayons X.**
b) **Analyse thermomagnétique.**
c) **Mesure des moments magnétiques.**

I. — *Préparation des produits.*

Toutes nos solutions solides ont été obtenues par recuit de mélanges des ferrites avec les vanadites ou gallates correspondants, ces mélanges étant préparés par pesée de quantités connues et calculées de chaque constituant.

Le premier stade de nos préparations consistait à obtenir les vanadites et les gallates qui furent synthétisés à partir des oxydes correspondants.

a) Préparation des oxydes. — Fe_2O_3 est préparé à partir de $(NO_3)_3Fe$ de pureté garantie, par double précipitation par NH_4OH, lavage jusqu'à disparition des sels ammoniacaux, séchage à 110°, calcination à 900° jusqu'à poids constant, puis broyage et tamisage au tamis 200.

V_2O_3 est préparé soit par réduction de V_2O_5 par l'hydrogène à 900°, soit par réduction du métavanadate d'ammonium par l'hydrogène à 900°. Dans les deux cas il est indispensable pour obtenir un produit pur d'effectuer deux réductions avec un broyage du produit entre chaque opération, broyage qui assure une bonne homogénéisation.

Le diagramme du produit correspond à celui de V_2O_3 avec des valeurs de paramètres en bon accord avec celles données par la littérature.

Ga_2O_3. — Nous avons employé l'oxyde pur commercial ou calciné du nitrate de gallium à 900°.

FeO est préparé à partir de Fe_2O_3 pur par réduction par le mélange $H_2 + H_2O$ à 900° selon la méthode déjà utilisée par Chaudron (16) et Bénard (17).

CoO est préparé à partir de Co_2O_3 soit par calcination dans un courant d'azote à 900°, soit par calcination sous vide à 1 000°. Cette deuxième méthode est d'ailleurs préférable : l'azote commercial pouvant contenir des traces de gaz réducteur qui conduisent à l'obtention de cobalt métallique.

MnO est obtenu à partir de CO_3Mn par calcination dans un courant d'hydrogène à 900°. L'oxyde MnO s'oxyde rapidement à l'air et nous l'avons toujours employé immédiatement après sa préparation.

b) Préparation des ferrites, vanadites et gallates. — Nous avons opéré de la façon suivante : des quantités d'oxydes prises en proportions calculées sont mélangées par broyage au mortier d'agate. Le mélange obtenu est introduit dans une ampoule de silice que l'on dégaze et que l'on scelle sous vide. Les ampoules sont ensuite chauffées à 1 000° pendant une durée de 4 jours. Le produit obtenu après ce premier recuit est rebroyé, remis en ampoule que l'on scelle sous vide et chauffé à nouveau à 1 100° pendant 4 jours. Les résultats que nous ont fournis l'analyse aux rayons X et l'analyse thermomagnétique nous ont montré que ces deux recuits de 4 jours séparés par un broyage étaient suffisants pour obtenir un produit homogène, une union complète des oxydes de départ et un bon état de cristallisation.

c) Préparation des spinelles substitués. — La préparation directe des spinelles substitués par recuit de quantités connues d'oxydes est très délicate à réaliser par suite de l'existence de réactions secondaires. Par exemple le recuit de Fe_2O_3 et de V_2O_3 conduit à l'obtention de

produits magnétiques mal définis : la composition de la phase finale semble être fonction de la durée, de la température du recuit et de la vitesse du refroidissement. D'autre part, la calcination de Fe_2O_3 avec Ga_2O_3 conduit à l'obtention d'un composé mal connu.

Pour ces raisons, nous avons préféré préparer nos spinelles à partir des ferrites, vanadites ou gallates déjà formés. Le mode de préparation offre de plus un certain nombre d'avantages :

— la préparation des spinelles de base à partir des oxydes permet d'obtenir des produits purs, les oxydes étant préparés à partir de composés de pureté garantie et ayant éventuellement fait l'objet d'une purification préalable ;

— les spinelles de base : ferrites, gallates ou vanadites sont obtenus en quantité relativement importante de l'ordre de 20 g environ. Ces produits étant préparés par pesée des oxydes correspondants, pesée réalisée au 1/10 de milligramme, il est certain que nos produits ont une composition bien définie, comme le montrent les contrôles effectués par rayons X ou analyse magnétique ;

— l'erreur sur la composition des spinelles mixtes est très faible, de l'ordre de 0,01 p. 100, les prises d'essai de l'ordre de 500 mmg de chaque composé étant pesées au 1/10 de milligramme.

Le mode de préparation adopté consiste à chauffer vers 1 100° pendant 3 jours des mélanges en proportion connue de chacun des deux constituants. La calcination est effectuée en ampoule de silice scellée sous vide. La silice est sans action sur nos composés, la paroi interne de l'ampoule reste inaltérée au cours du chauffage. Pour chaque préparation, nous avons soumis les produits à trois recuits de 3 jours chacun à 1 100°, chaque recuit étant suivi d'un broyage au mortier d'agate pour homogénéiser le produit.

II. — *Méthodes d'étude.*

Parmi nos méthodes d'étude employées nous citerons les trois principales, à savoir l'analyse par diffraction aux rayons X, l'analyse thermomagnétique et la mesure des moments magnétiques.

a) Analyse aux rayons X. — Tous nos diagrammes furent obtenus à l'aide d'un cristallobloc CGR et d'une caméra Guinier. Cette caméra présente l'avantage d'utiliser un rayonnement monochromatique et surtout d'obtenir à chaque exposition quatre diagrammes juxtaposés, ce qui permet un contrôle rapide soit des produits de base, soit des solutions solides obtenues.

Nous avons pour tous nos clichés utilisé le rayonnement du cuivre avec $\lambda_{Cu} = 1{,}54050$ Å (18). Le choix du rayonnement du cuivre se justifie pour les composés contenant des ions V^{+3}, Ga^{3+}, Mn^{2+}. Le cuivre

est par contre nettement défavorable pour le fer et le cobalt ainsi que le montre la valeur des coefficients massiques d'absorption. Nous avons cependant préféré utiliser la radiation $Cu_{K\alpha}$ pour tous nos composés, des essais nous ayant montré que de petites variations de paramètre pouvaient être observées sur le même produit exposé au rayonnement du Cu et du Fe. Nous pensons que ce fait est surtout dû à une valeur légèrement inexacte des valeurs du λ_{Cu} et λ_{Fe}. Nous avons pour tous ces clichés employé une pellicule ultrarapide qui nous donnait avec un temps de pose de l'ordre de 3 heures d'excellents clichés bien contrastés.

Les clichés obtenus devaient nous permettre :

— de vérifier la structure du composé,

— de mesurer son paramètre,

— de déterminer l'intensité des raies, en particulier des raies 220 et 400.

1) *Structure.* — Elle fut déterminée par les méthodes habituelles :

— Essai rapide à la règle à calcul retournée.

— Vérification par le calcul pour les différents plans.

Dans ce cas, la détermination de d se fait directement à partir du diagramme où 4 mm correspondent à 1°.

2) *Paramètre.* — Le paramètre est déterminé à partir d'un dépouillement microphotométrique du diagramme. Ce diagramme comporte les raies du composé étudié et celles du chlorure de sodium employé comme étalon. Nous déterminons les valeurs de θ des plans en interpolant entre les θ de NaCl pour les plans 200 et 220.

La formule employée est :

$$\theta_x = \theta_1 + \frac{\theta_1 - \theta_2}{D_1} \times D_2$$

dans laquelle θ_x est l'angle cherché pour la raie du composé.

θ_1 est l'angle correspondant à une raie de NaCl.

θ_2 est l'angle correspondant à l'autre raie de NaCl.

D_1 est la distance en millimètres entre la raie étalon et la raie de l'échantillon.

D_2 est la distance entre les deux raies étalons de NaCl.

Cette méthode, pour être précise, nécessite la mesure exacte de D_1 et D_2. Pratiquement, le pointé des pics correspondant aux raies étudiées peut se faire facilement au 1/10 de millimètre, en faisant les pointés à la loupe; la cause d'erreur dans cette détermination tient surtout à la contraction irrégulière du papier photographique.

Nous avons compensé cette cause d'erreur en imprimant sur le papier utilisé une règle graduée en 1/2 mm. Pour la détermination des distances entre pics il suffit de tracer des perpendiculaires à cette règle. Malgré cette précaution il peut encore se produire une erreur suivant

la position du pic sur la feuille : le papier se contractant irrégulièrement des bords au centre. Cette deuxième erreur peut être réduite au maximum en séchant rapidement le papier d'enregistrement sur une glaceuse.

Nous estimons que si les précautions précédentes sont respectées, une précision du millième sur le paramètre est atteinte ; dans le cas contraire des variations de l'ordre de 5 à 10 millièmes peuvent se produire sur les valeurs du paramètre suivant la position et la hauteur du pic.

Nous avons pour chaque cliché effectué au minimum cinq enregistrements microphotométriques et nous donnons dans nos tableaux la valeur moyenne obtenue.

3) *Intensité des raies.* — Les mesures de l'intensité des raies furent faites à l'aide de l'enregistrement microphotométrique par évaluation de l'aire du pic compte tenu du fond continu d'ailleurs uniforme dans nos diagrammes. Nous avons pour ces évaluations d'aire opéré sur plusieurs enregistrements de façon à avoir une valeur suffisamment précise. Il faut remarquer que pour des enregistrements effectués sur le même cliché les résultats sont reproductibles aux erreurs de mesure près, erreur que nous estimons dans le cas le plus défavorable à 1 p. 100.

b) *Analyse thermomagnétique.* — Pour effectuer nos analyses thermomagnétiques nous avons employé un appareil du type balance de torsion. Avec cet appareil on peut tracer la courbe de variation d'aimantation en fonction de la température à une grande échelle grâce à un système d'amplification optique. On trace la courbe point par point en déterminant la température de chaque point avec une précision de $\pm 0°5$. La f. e. m. du couple Pt — Pt rhodié dont la soudure est en contact avec l'ampoule de silice qui contient l'échantillon est mesurée avec un potentiomètre du type SKV Meci. Un mandrin d'argent portant l'ampoule permet d'avoir une température uniforme. La vitesse de chauffage de l'échantillon est au voisinage du point de Curie de l'ordre de 1°/minute.

La détermination du point de Curie se fait par extrapolation des deux parties rectilignes de la courbe aimantation $= f$ (température) : l'erreur sur la température de Curie est de l'ordre de $\pm 1°$. Il est à signaler que le couple Pt — Pt rhodié utilisé a été vérifié et étalonné dans les conditions d'emploi à l'aide de substances de point de Curie parfaitement défini et susceptibles d'être obtenues avec un haut degré de pureté. Nous avons fait cet étalonnage aux températures de Curie du nickel, de la magnétite et du fer.

Pour la détermination des points de Curie situés à des températures inférieures à l'ambiante nous avons remplacé le four par une jaquette à double paroi. Cette jaquette entoure le mandrin d'argent et dans la

double paroi circule un courant d'air préalablement refroidi par passage dans des serpentins de cuivre immergés dans un bain d'azote liquide. Ce dispositif nous permettait de descendre jusqu'à — 160° C, les mesures de température étant dans ce cas faites avec un couple fer-constantan étalonné. L'intérêt d'un tel dispositif était qu'il nous permettait d'avoir une vitesse de refroidissement variable et aussi lente que nécessaire en réglant le débit d'air. Le réchauffage est obtenu en coupant la circulation d'air. Le calorifugeage de l'ensemble de l'appareil permettait d'obtenir une vitesse de réchauffement suffisamment faible pour permettre les pointés et la détermination des températures.

c) *Mesure des moments magnétiques.* — Pour déterminer les moments magnétiques nous avons construit un appareil inspiré de celui utilisé par Weiss et Forrer (19) pour la mesure de la saturation absolue des ferromagnétiques et l'établissement des lois d'approche en fonction de la température. Tous les détails de l'installation se trouvent dans leur article (19).

La mesure consiste à extraire la substance ferromagnétique du champ d'un électro-aimant. L'extraction produit dans des bobines une variation de flux qui est mesurée par un galvanomètre balistique ; on mesure les élongations que donne le galvanomètre, élongations qui seront proportionnelles à la quantité d'électricité induite dans le système et par suite proportionnelles à l'aimantation de la substance extraite. Les mesures devant être faites à basse température, pour éviter toute agitation thermique dans les produits étudiés, les échantillons avant extraction baignent dans de l'azote liquide. Un tube en U, avec une branche dans l'entrefer et une branche à l'extérieur pour faciliter le remplissage, contient le bain réfrigérant.

L'électro-aimant utilisé est un appareil Beaudoin dont les pièces polaires sont taillées de manière à obtenir un champ uniforme dans le plus grand domaine possible. Ces pièces polaires ont subi un second usinage pour recevoir les bobines de mesure et les bobines de compensation. Ces bobines se présentent sous forme de galettes minces dont l'axe coïncide avec celui des pièces polaires. Rappelons que l'intérêt des bobines de compensation, bobinées en sens inverse des bobines de mesure, est de stabiliser le galvanomètre balistique et d'éviter ainsi que les variations accidentelles du flux de l'électro-aimant ne produisent des fluctuations continues. Au repos l'ensemble des bobines est parcouru par des flux égaux ; lors de l'extraction la substance agit surtout sur les bobines de mesure qui sont les plus proches. Ces bobines ont des dimensions telles qu'un échantillon de dimension finie est placé entièrement dans un champ d'induction uniforme. Le point d'arrêt en dehors du champ est aussi placé de telle façon que de petites fluctuations sur la longueur de la course soient sans effet. Afin de parfaire la compensation, une bobine dont les spires sont parallèles à un axe

perpendiculaire au champ est mise en série avec les bobines de mesure et les bobines de compensation. Cette bobine est placée près d'une des pièces polaires et elle complète la compensation pour un angle donné de ses spires avec le champ.

Le but de nos mesures n'étant pas la détermination de la loi d'approche mais la détermination des moments magnétiques nous avons opéré dans le champ maximum dont nous disposions et à une température aussi voisine que possible du zéro absolu. Toutes nos mesures ont été faites dans un champ de 18 000 œrsteds et à la température d'ébullition de l'azote, soit — 195° C. Le champ a été mesuré en déterminant la résistance d'une spirale de bismuth étalonnée que l'on plaçait dans l'entrefer de l'électro-aimant. La température est déterminée par mesure de la f. e. m. d'un couple fer-constantan.

Compte tenu de la valeur élevée du champ magnétique utilisé et de la température il ne nous a pas paru nécessaire d'extrapoler nos mesures au zéro absolu et à champ infini.

L'étalonnage du galvanomètre a été mené de la façon suivante : nous avons mesuré dans les conditions expérimentales précédentes les élongations que l'on obtenait pour des échantillons de fer et de nickel extra-pur. En faisant varier la masse des échantillons nous pouvons vérifier la proportionnalité des élongations aux moments magnétiques. A partir des résultats obtenus nous avons construit la courbe d'étalonnage de notre appareil.

Nous avons déterminé les moments magnétiques de nos trois ferrites de base : Fe_3O_4, Fe_2O_3CoO, Fe_2O_3MnO, ces ferrites étant en ampoule scellée sous vide. Par la suite pour toutes nos mesures, nous avons vérifié avant, pendant et après les déterminations la constance de notre courbe d'étalonnage en mesurant les élongations données par ces trois ferrites. D'après notre courbe d'étalonnage, 0,001 magnéton de Bohr correspond à une élongation de 12.4 cm, les mesures étant faites avec une précision au moins égale au millimètre ; le chiffre final adopté est la moyenne d'une vingtaine de mesures : on peut admettre une précision de $\pm 0{,}01\ \mu_B$ sur nos chiffres donnés. Les mesures sont faites de façon à avoir le maximum d'élongation en prenant un poids suffisant de produit. Ces élongations sont de l'ordre de 30 à 50 cm.

CHAPITRE III

Étude de la substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+} dans les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt.

Introduction. — Bien que le but de notre travail soit d'essayer d'apporter une contribution à l'étude de la substitution des ions Fe^{3+} dans quelques ferrites par des ions V^{3+}, il nous a paru nécessaire de

connaître les vanadites de base surtout au point de vue structure. Notre méthode de préparation des spinelles mixtes consistant à calciner à haute température des mélanges de ferrites et de vanadites, le premier stade de nos préparations, comme nous l'avons indiqué dans nos techniques générales, a été la préparation des vanadites, ce qui nous a tout naturellement amené à étudier leurs propriétés cristallographiques. Ce chapitre se divisera donc en quatre paragraphes :

1) Étude des composés du type V_2O_3MO.
2) Étude du système Fe_2O_3MnO — V_2O_3MnO.
3) Étude du système Fe_2O_3FeO — V_2O_3FeO.
4) Étude du système Fe_2O_3CoO — V_2O_3FeO.

I. — *Étude des composés du type* V_2O_3MO.

Parmi ces composés, ont déjà été préparés par divers auteurs ceux où M = Fe, Co, Mn, Mg, Zn. Les méthodes de préparation diffèrent suivant les auteurs : Andrieux et Bozon (20) pour préparer les vanadites de fer, de cobalt, de manganèse et de zinc travaillent par électrolyse d'oxydes de vanadium et du métal M choisi dans un bain de borax fondu. Rudorff et ses collaborateurs (21) (22) préparent les vanadites de zinc, de magnésium et de cobalt en calcinant à haute température les mélanges d'oxydes.

Ces composés ont surtout été étudiés par analyse aux rayons X dans le but de déterminer leur structure et leur paramètre. Ils sont tous de structure spinelle et le tableau suivant résume les résultats acquis dans la détermination des paramètres :

a en Å	a en Å
V_2O_3FeO 8,44 (20)	V_2O_3MgO 8,394 (21–22)
V_2O_3CoO 8,39 (20)	V_2O_3ZnO 8,39 (20)
V_2O_3MnO 8,49 (20)	8,393 (21–22)

Nous avons repris l'étude de ces composés et avons essayé de déterminer leur paramètre avec une plus grande précision et également essayé de juger de la nature de ces spinelles qui peuvent *a priori* être soit normaux, soit inverses.

a) Étude aux rayons X. — Le tableau suivant résume nos résultats :

	a en Å		*a* en Å
V_2O_3FeO	$8,439 \pm 0,0005$	V_2O_3MnO	$8,510 \pm 0,0005$
V_2O_3CoO	$8,393 \pm 0,0005$		

Nous observons un bon accord entre nos chiffres et ceux que nous avons indiqués précédemment.

b) Détermination du type de spinelles. — En utilisant la méthode préconisée par Bertaut (3), nous avons obtenu les résultats que résume le tableau suivant :

	$I_{(400)}/I_{(220)}$ calculé pour			$I_{(400)}/I_{(220)}$ exp.
	$\lambda = 0$	$\lambda = 0,33$	$\lambda = 0,5$	
V_2O_3FeO	1,42	1,98	2,33	1,45
V_2O_3CoO	1,66	1,99	2,19	1,70
V_2O_3MnO	1,51	2,04	2,35	1,54

λ étant la fraction d'ions V^{3+} dans les sites A.

La comparaison des rapports expérimentaux avec les rapports théoriques fait apparaître que dans les trois cas nous avons affaire à des spinelles normaux. La différence observée avec les résultats théoriques s'explique, d'une part par le fait qu'il est presque impossible d'obtenir un spinelle complètement normal (ou inverse), et d'autre part du fait de l'incertitude sur les valeurs exactes des facteurs atomiques, valeurs qui diffèrent suivant les auteurs. Dans nos calculs, nous avons employé ceux donnés par les tables de Dascola (23).

En utilisant la notation habituelle, nous écrirons donc la formule de ces spinelles : $M^{2+}V_2^{3+}O_4$, avec $M^{2+} = Fe^{2+}$, Co^{2+}, Mn^{2+}.

Comme le laissait prévoir la théorie de Verwey (5) les ions V^{3+} ont une préférence pour les sites B et conduisent à l'obtention de spinelles normaux. De même que les aluminates et chromites correspondants, ces vanadites sont paramagnétiques au moins jusqu'à la température de 78° K. Il semble également que dans une série de spinelles normaux

d'un même métal divalent, nous avons une variation régulière du paramètre des produits en fonction du rayon atomique du métal trivalent, mais le manque de résultats ne permet cependant pas de conclure de façon définitive.

II. — *Étude du système* $Fe_2O_3MnO - V_2O_3MnO$.

Ce système qui n'a jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude a son terme général qui s'écrit sous la forme : $Mn^{2+}Fe^{3+}_{2-a}V^{3+}_{a}O_4$. Il semble cependant possible de prévoir une substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+}, les rayons atomiques de ces ions étant peu différents l'un de l'autre et les paramètres du ferrite et du vanadite étant presque identiques.

Nous avons préparé une série de solutions solides :

$$Mn^{2+}Fe^{3+}_{2-a}V^{3+}_{a}O_4$$

avec :

$$a = 0{,}2,\ 0{,}4,\ 0{,}6,\ 1,\ 1{,}4,\ 1{,}6.$$

a) Étude aux rayons X. — Ces solutions solides présentent toutes la structure spinelle et les paramètres des produits varient régulièrement avec la valeur de a. Le tableau I et la courbe (fig. 4) résument les résultats obtenus.

b) Analyse thermomagnétique. — Les courbes thermomagnétiques correspondent à des produits biens cristallisés et de composition bien définie : le point de Curie est très net. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition, comme l'indiquent le tableau I et la courbe (fig. 5) qui résument nos résultats.

Tableau I

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$MnFeO_4$	295	8,504	5 μ_B	5 μ_B
0,2	$MnFe_{1,8}V_{0,2}O_4$	262	8,505	3,70 »	3,75 »
0,4	$MnFe_{1,6}V_{0,4}O_4$	223			
0,6	$MnFe_{1,4}V_{0,6}O_4$	191	8,506	1,45 »	1,50 »
1	$FeMnVO_4$	101	8,507	0,86 »	0,80 »
1,4	$Fe_{0,6}MnV_{1,4}O_4$	— 30		1,62 »	1,65 »
1,6	$Fe_{0,2}MnV_{1,8}O_4$		8,509		
2	MnV_2O_4		8,510		

c) Moments magnétiques. — Nous avons mesuré le moment magnétique d'une part sur les produits ayant subi un refroidissement lent (1° par minute) et d'autre part sur des produits trempés à l'eau à partir de 1 100°. Le tableau I et les courbes de la figure 6 résument les résultats obtenus.

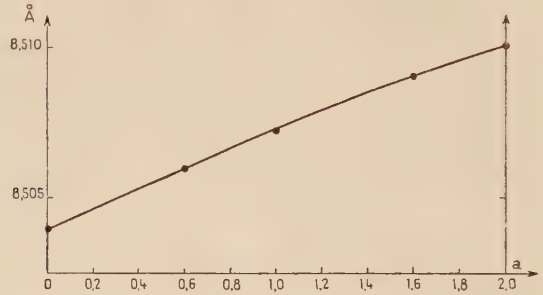


Fig. 4.

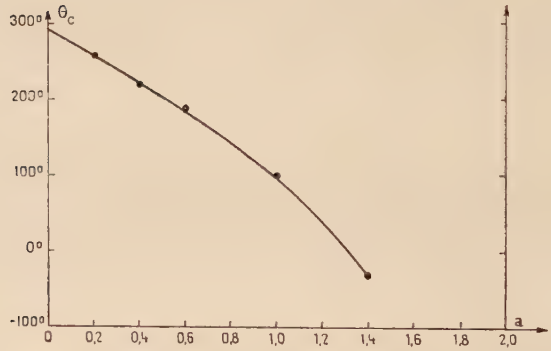


Fig 5.

Les produits que nous avons préparés peuvent s'écrire de façon tout à fait générale :

(1) $$\underset{\text{Sites A}}{[Mn_y^{2+}V_x^{3}Fe_{1-x-y}^{3+}]}\qquad\underset{\text{Sites B}}{[Mn_{1-y}^{2+}V_{a-x}^{3+}Fe_{1-a+x+y}^{3+}]O_4}.$$

Comme le montrent les résultats obtenus tant par l'étude aux rayons X que par l'analyse thermomagnétique, il existe une solution solide totale entre V_2O_3MnO et Fe_2O_3MnO. Cette substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+} s'accompagne d'une variation continue de paramètre et d'une variation régulière du point de Curie. Dans le cas actuel, nous avons en présence un spinelle inverse : le ferrite de manganèse, et un spinelle normal : le vanadite de manganèse, il est donc intéressant de savoir dans quel site cristallographique vont se substituer les ions V^{3+}. En

supposant un antiparallélisme complet entre les moments des sites A et B, nous pouvons écrire pour la valeur du moment résultant :

$$m = m_B - m_A \qquad m = 5 - 3a + 6x \tag{1}$$

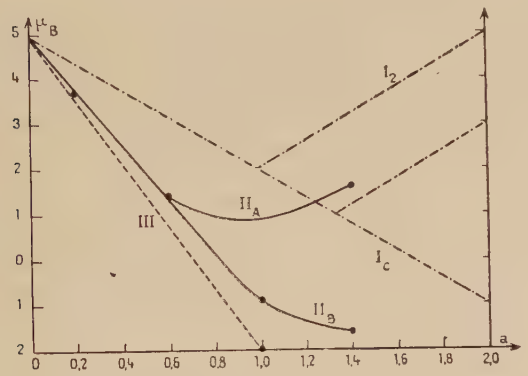


Fig. 6.

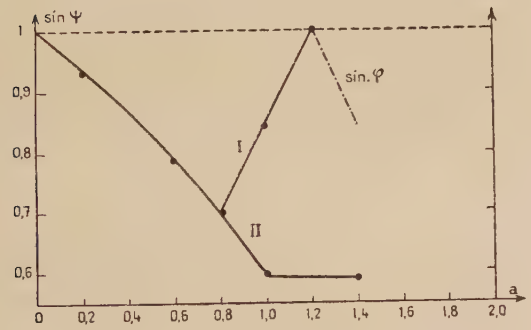


Fig. 7.

en supposant que :

$$(g_{Fe^{3+}})_B = (g_{Fe^{3+}})_A. \tag{2}$$

$$(g_{Mn^{2+}})_B = (g_{Mn^{2+}})_A. \tag{3}$$

$$(g_{V^{3+}})_B = (g_{V^{3+}})_A. \tag{4}$$

Ces hypothèses sont justifiées pour les relations (2) et (3), de nombreux travaux les ayant confirmées. Pour la relation (4), nous l'admettrons *a priori*, aucune détermination de g pour V^{3+} n'ayant encore été faite à notre connaissance.

Si nous supposons $x = 0$, nous pouvons tracer une courbe théorique dont l'équation sera : $m = 5 - 3a$. Cette simplification se justifie, étant donné la préférence qu'ont les ions V^{3+} à occuper les sites octaédriques.

De toute façon, si l'on admet que x est différent de o, la courbe obtenue sera nécessairement au-dessus de la courbe précédente et les résultats expérimentaux permettront de choisir la solution adéquate.

La comparaison entre résultats expérimentaux et résultats théoriques attire plusieurs remarques :

1) La courbe expérimentale obtenue est nettement au-dessous de la courbe théorique calculée précédemment en faisant $x = 0$ et en supposant un parallélisme des moments à l'intérieur de chaque type de site et un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et des ions des sites B (courbe I_C). Il nous faut donc supposer pour interpréter nos résultats que dans les sites B octaédriques les moments élémentaires des ions V^{3+} et Fe^{3+} présents ne sont pas parallèles. Nous avons tracé la courbe III calculée, en supposant un antiparallélisme complet entre les moments élémentaires des ions V^{3+} d'une part et Fe^{3+} et Mn^{2+} d'autre part, dans les sites B, autrement dit en supposant que les moments des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} des sites B sont antiparallèles à celui de Fe^{3+} des sites A, tandis que le moment de V^{3+} des sites B serait parallèle à celui de Fe^{3+} des sites A. On aurait une interaction positive entre V_B^{3+} et Fe_A^{3+}. Ce cas que nous pouvons schématiser par la formule suivante :

$$\overrightarrow{Fe_1^{3+}}\left[\overleftarrow{Fe_{1-a}^{3+}}\,\overrightarrow{V_a^{3+}}\,\overleftarrow{Mn_1^{2+}}\right]$$

est prévu dans la théorie de Néel et nous conduit pour le calcul des moments à une formule de la forme :

$$m = m_B \sin \psi - m_A = -m_A(1 + 1/\gamma_2) \qquad (28)$$

où γ_2 est le rapport de l'interaction B'B''/AB et $180 - 2\psi$ est l'angle entre les directions des moments magnétiques dans les sites B. La valeur de sin ψ peut s'obtenir facilement à partir des données expérimentales, mais alors deux cas sont à envisager suivant que le moment m change de signe (courbe II_B) ou reste constamment positif (courbe II_A).

— Si le moment change de signe, nous avons à partir de l'équation (28), $\gamma_2 = -1$ pour $m = 0$ et $\gamma_2 = -1{,}38$ pour $m = -1{,}62$ ($a = 1{,}4$). Ces grandes valeurs négatives de γ_2 ne sont admissibles que si les interactions $V^{3+} - V^{3+}$ sont plus grandes que les interactions $V^{3+} - Mn^{2+}$, ceci afin de respecter les conditions de stabilité de la maille du spinelle du point de vue géométrique.

— Si le moment reste constamment positif, il nous faut alors supposer que γ_2 décroît d'abord vers -1, tandis que sin ψ tend vers 0,68, puis que sin ψ croît avec a pour tendre vers 1 pour $a = 1{,}2$. Pour des valeurs supérieures, il faut supposer que sin φ (fig. 7) dans les sites A décroît rapidement vers 0,6 pour $a = 1{,}6$. Cette dernière hypothèse avec variation de ψ et de φ est très peu plausible. Nous admettrons donc la première hypothèse, en accord d'ailleurs avec les résultats obtenus par Gor-

ter (24) qui semble avoir observé le même phénomène dans son étude du système $Fe_2O_3MnO - Cr_2O_3MnO$, et nous admettrons la possibilité d'une interaction positive entre Fe_A^{3+} et V_B^{3+}.

Il est d'ailleurs à remarquer que la première hypothèse avec m négatif conduit à un spinelle normal, la deuxième avec m positif conduit à un spinelle inverse (courbe I_2). Nous pouvons donc, pour le cas où $a = 1,4$, vérifier en utilisant la méthode de Bertaut des rapports d'intensité des plans 400 et 220, que le spinelle que l'on obtient est bien direct pour justifier notre choix de $m < 0$. Le tableau suivant groupe les résultats obtenus pour $a = 1,2$ et $a = 1,4$.

a	I_{400}/I_{220} expérimental	I_{400}/I_{220} théorique	
		Spinelle normal	Spinelle inverse
1,2	1,93	1,98	2,17
1,4	1,69	1,70	2,25

La comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques fait clairement ressortir que l'on a affaire à un spinelle normal. La courbe de variation du moment magnétique avec a dans le cas d'un spinelle normal est la courbe I_C : le point figuratif pour $a = 1,4$ doit donc s'en rapprocher, ce qui justifie notre choix d'une valeur négative pour le moment magnétique expérimental.

2) La courbe de variation des moments magnétiques des produits trempés diffère très peu de celle obtenue avec les mêmes produits refroidis lentement ; ce fait peut s'interpréter de la façon suivante : dans la formule générale (1) seul intervient x fraction des ions V^{3+} dans les sites A ; nous avons en effet admis que :

$$m_{Mn_A} = m_{Mn_B} = m_{Fe_A} = m_{Fe_B}$$

et par suite y fraction de Mn^{2+} dans les sites A n'intervient pas. Nous savons d'autre part que V^{3+} a une préférence marquée pour les sites B ; par suite, même par le désordre causé par l'agitation thermique à haute température, x reste faible, ce qui explique la faible variation du moment observé.

Conclusions. — L'étude du système $Fe_2O_3MnO - V_2O_3MnO$ fait surtout ressortir la possibilité de l'existence d'un angle entre les moments

des ions placés dans les sites B. Il est de plus intéressant de constater que dans le cas d'une solution solide entre spinelle direct et spinelle inverse, on passe progressivement de l'un à l'autre sans jamais aboutir à un état désordonné.

III. — *Étude du système* Fe_2O_3FeO — V_2O_3FeO.

Ce système dont les différents termes peuvent se mettre sous la formule générale :

$$Fe^{2+} \quad Fe^{3+}_{2-a} \quad V^{3+}_{a} \quad O_4$$

n'a pas encore été étudié jusqu'à présent. Il semble cependant que comme dans le cas du système Fe_2O_3MnO — V_2O_3MnO il soit possible de prévoir une substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+}, les rayons des ions V^{3+} et Fe^{3+} étant très peu différents et les paramètres de Fe_3O_4 et V_2O_3FeO relativement voisins.

Une série de produits de formule générale :

$$Fe^{2+} \quad Fe^{3+}_{2-a} \quad V^{3+}_{a} \quad O_4$$

a été préparée avec $a = 0{,}2,\ 0{,}4,\ 0{,}6,\ 1,\ 1{,}2,\ 1{,}4,\ 1{,}6$.

a) Analyse aux rayons X. — Tous les diagrammes présentent la structure spinelle sans raies supplémentaires et le paramètre varie régulièrement avec la composition. Le tableau (II) et la courbe (fig. 8) résument les résultats obtenus.

b) Analyse thermomagnétique. — Les courbes d'analyse thermomagnétique montrent que l'on a affaire à des produits bien cristallisés et de composition bien définie ; le point de Curie est très net et parfaitement réversible. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition comme l'indiquent le tableau II et la courbe de la figure 9.

c) Moments magnétiques. — Nous avons fait deux déterminations : l'une sur des produits refroidis lentement (1° par minute), l'autre sur des produits trempés à l'eau à partir de 1 100°.

Le tableau II et les courbes de la figure 10 groupent nos résultats.

TABLEAU II

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	575	8,382	4,14 μ_B	
0,2	$Fe^{2+}Fe_{1,8}^{3+}V_{0,2}^{3+}O_4$	520	8,389	3,57 »	3,32 μ_B
0,4	$Fe^{2+}Fe_{1,6}^{3+}V_{0,4}^{3+}O_4$	428	8,396		
0,6	$Fe^{2+}Fe_{1,4}^{3+}V_{0,6}^{3+}O_4$	348	8,402	2,20 »	1,94 »
1	$Fe^{2+}Fe_1^{3+}V_1^{3+}O_4$	203	8,415	0,84 »	0,66 »
1,2	$Fe^{2+}Fe_{0,8}^{3+}V_{1,2}^{3+}O_4$	119	8,421		
1,4	$Fe^{2+}Fe_{0,6}^{3+}V_{1,4}^{3+}O_4$	41		0,13 »	0,18 »
1,6	$Fe^{2+}Fe_{0,4}^{3+}V_{1,6}^{3+}O_4$	— 62	8,431	0,46 »	0,62 »
2	$Fe^{2+}V_2^{3+}O_4$		8,439		

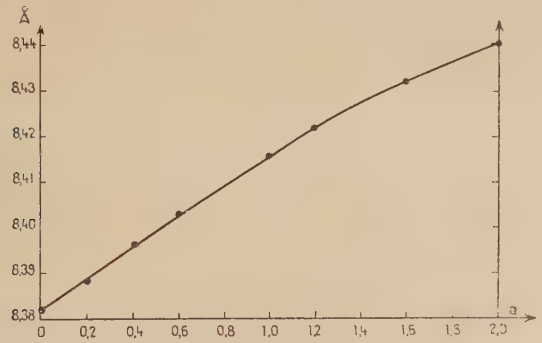


Fig. 8.

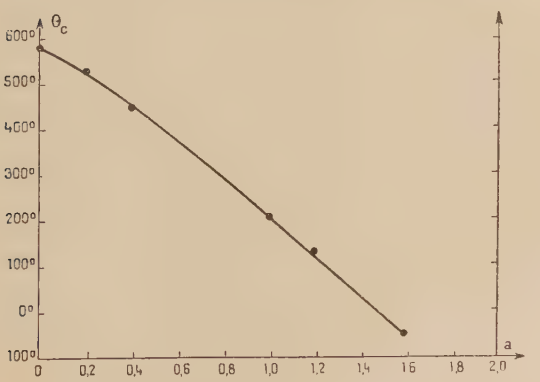


Fig. 9.

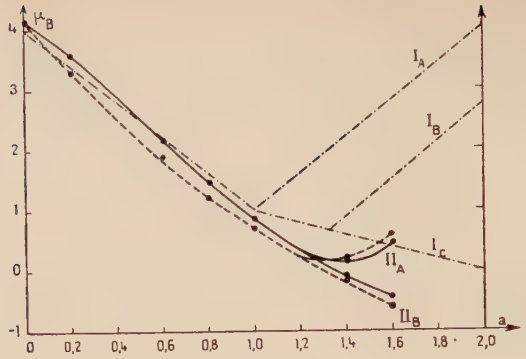


Fig. 10.

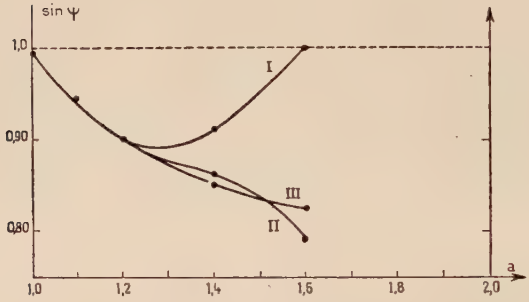


Fig. 11.

La formule tout à fait générale des produits que nous avons préparés peut s'écrire .

$$\underset{\text{Sites A}}{\left[Fe^{2+}_{y}\quad V^{3+}_{x}\quad Fe^{3+}_{1-x-y}\right]}\qquad\underset{\text{Sites B}}{\left[Fe^{2+}_{1-y}\quad V^{3+}_{a-x}\quad Fe^{3+}_{1+x+y-a}\right]O_4}.$$

La variation régulière du paramètre et de la température du point de Curie permet de conclure à l'existence d'une solution solide totale entre Fe_2O_3FeO et V_2O_3FeO. L'existence d'une gamme continue de solutions solides pose cependant comme dans le cas de Fe_2O_3MnO et V_2O_3MnO un problème intéressant : nous avons en effet solution solide entre un spinelle normal V_2O_3FeO et un spinelle inverse Fe_3O_4. Il est intéressant de suivre la substitution des ions Fe^{3+} dans le réseau de Fe_3O_4 par des ions V^{3+} : la méthode d'étude la plus fructueuse est la détermination des moments magnétiques et leur comparaison aux moments théoriques. En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des sites A et B, nous avons :

$$m = m_B - m_A :$$

et :

$$m = 4 - 3a + 6x + 2y$$

en supposant que :

$$(g_{Fe^{3+}})_A = (g_{Fe^{3+}})_B. \quad (1)$$

$$(g_{Fe^{2+}})_A = (g_{Fe^{2+}})_B. \quad (2)$$

$$(g_{V^{3+}})_A = (g_{V^{3+}})_B. \quad (3)$$

Ces hypothèses sont justifiées pour les relations (1) et (2) comme l'ont confirmé de nombreux travaux. Nous admettrons la validité de la relation (3), aucune recherche n'ayant été faite sur ce sujet.

Les ions V^{3+} ayant une préférence marquée pour les sites B, nous supposerons que l'on a $x = 0$ (tout au moins jusque $a = 1{,}33$) et nous envisagerons pour le tracé des courbes théoriques (fig. 10) les différents cas suivants :

1) jusque $a = 1$. Il est normal étant donné la préférence des ions V^{3+} pour les sites B de supposer que l'on substitue d'abord les ions Fe^{3+} des sites B par des ions V^{3+}. Nous avons donc dans la formule générale $x = 0$ et $y = 0$. La formule devient :

$$m = 4 - 3a ;$$

2) à partir de $a = 1$. Nous pouvons envisager deux possibilités :

a) $y = 0$, $x = a - 1$.

Les ions V^{3+} se substitueraient aux ions Fe^{3+} dans les sites A, dans ce cas on aurait à la limite un spinelle inverse de formule $V^{3+}Fe^{2+}V^{3+}O_4$ en contradiction avec la structure précédemment trouvée. Cette hypothèse est donc très peu plausible. La courbe théorique aurait pour équation : $m = 3a - 2$;

b) $x = 0$.

Les ions V^{3+} continuent à se substituer dans les sites B avec migration des ions Fe^{2+} dans les sites A. Nous pouvons cependant envisager dans ce cas deux hypothèses à partir de $a = 1{,}33$.

α) Les ions V^{3+} continuent à se substituer dans les sites B, les ions Fe^{2+} migrant dans les sites A : à la limite on a le spinelle normal. Pour chaque composition on aura $y = a - 1$, $x = 0$. Le moment sera donné par la formule $m = 2 - a$.

β) Les ions V^{3+} à partir de $a = 1{,}33$ se substituent aux ions Fe^{3+} dans les sites A : on a à la limite le spinelle désordonné. Pour un terme quelconque on a : $x = a - 1{,}33$, $y = 0{,}33$; la formule générale donne pour les valeurs du moment magnétique : $m = 3a - 3{,}32$.

La comparaison entre résultats théoriques et résultats expérimentaux fait ressortir les faits suivants :

— Jusque $a = 1$ les ions V^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} dans les

sites B comme le laissait prévoir la préférence des ions V^{3+} à occuper ce genre de sites;

— A partir de $a = 1$, l'allure générale de la courbe permet de conclure à la substitution des ions Fe^{2+} dans les sites B par des ions V^{3+} et passage des ions Fe^{2+} dans les sites A. Il faut cependant noter que la courbe expérimentale se situe en dessous de la courbe théorique, ce qui permet, comme dans le cas du système Fe_2O_3MnO — V_2O_3MnO, de supposer l'existence d'un angle entre les moments élémentaires dans les sites B.

Ici encore, nous devons envisager deux possibilités suivant le signe du moment magnétique :

a) $m > 0$. — Nous pouvons, pour calculer la valeur de sin ψ, considérer deux cas :

α) Nous avons constamment affaire à un spinelle direct.
β) Nous passons à partir de $a = 1{,}33$ à un spinelle désordonné.

b) $m < 0$. Nous avons dans ce cas constamment un spinelle direct.

Le tableau suivant groupe les valeurs de sin ψ en fonction de a pour les trois hypothèses précédentes :

a	Sin ψ		
	$m > 0$		$m < 0$
	α	β	
1	0,99	0,99	0,99
1,2	0,90	0,90	0,90
1,4	0,91	0,86	0,85
1,6	1,00	0,79	0,82

L'examen du tableau et des courbes groupées dans la figure 11 permet de tirer les conclusions suivantes :

1) *Si l'on prend* $m > 0$. — Si on admet l'hypothèse α il nous faut supposer que pour des valeurs de a supérieures à 1,6, il y aurait formation d'un angle dans les sites A. Cette variation de sin ψ puis de sin φ est très improbable aussi nous rejetterons cette hypothèse.

Si on admet l'hypothèse β on a une diminution de sin ψ jusque la valeur de 0,79 pour $a = 1{,}6$. Bien que la courbe présente un point d'inflexion pour $a = 1{,}4$, rien ne permet *a priori* de rejeter cette hypothèse qui nous conduit, rappelons-le, à un spinelle désordonné.

2) *Si l'on prend* $m < 0$. — La courbe de variation de sin ψ en fonction de a décroît très régulièrement sans présenter aucune anomalie.

En conclusion, parmi les hypothèses précédemment émises, nous pouvons retenir les deux suivantes :

1) m est > 0 : on a un spinelle désordonné.

2) m est < 0 : on a un spinelle direct.

Nous allons, comme nous l'avons fait pour le cas du système $Fe_2O_3MnO - V_2O_3MnO$ faire appel aux mesures d'intensité des raies 400 et 220 suivant la méthode de Bertaut pour essayer de déterminer le type de spinelle auquel on a affaire. Le tableau suivant groupe les résultats obtenus pour $a = 1{,}4$ et $1{,}6$ en considérant les cas de spinelles direct, inverse ou désordonné.

a	I_{400}/I_{220} expérimental	I_{400}/I_{220} théorique		
		Direct	Désordonné	Inverse
1,4	1,88	1,81	2,82	2,75
1,6	1,70	1,69	1,97	2,24

La comparaison entre résultats expérimentaux et chiffres théoriques fait ressortir que, dans les deux cas, nous avons affaire à un spinelle direct et par suite la deuxième hypothèse avec $m < 0$ est la seule plausible.

Comme dans le cas précédent, nous avons passage d'un spinelle inverse à un spinelle direct sans existence d'un stade désordonné, mais avec formation d'un angle entre les directions des moments élémentaires des ions dans les sites B.

La courbe relative aux moments des produits ayant subi une trempe est située en dessous de la courbe des moments des produits refroidis lentement. Pour expliquer ce phénomène, nous devons supposer que le maintien à haute température facilite la formation d'un angle entre les moments élémentaires, on ne peut penser à un effet de désordre, effet qui au contraire devrait se traduire par une augmentation du moment du produit trempé par rapport au produit refroidi lentement.

IV. — *Étude du système* $Fe_2O_3CoO - V_2O_3CoO$.

De même que les deux autres systèmes précédemment étudiés, la substitution des ions Fe^{+3} par des ions V^{+3} dans le ferrite de cobalt n'a jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude. La formule générale d'un tel système sera :

$$Co^{2+} \quad Fe^{3+}_{2-a} \quad V^{3+}_{a} \quad O_4$$

et ici encore une substitution des ions Fe^{3+} par les ions V^{3+} est prévisible compte tenu du voisinage des rayons atomiques de Fe^{3+} et V^{3+} et des paramètres du ferrite et du vanadite de cobalt.

Nous avons préparé une série de composés avec $a = 0{,}2,\ 0{,}4,\ 0{,}6,\ 1,\ 1{,}2,\ 1{,}4$.

a) Analyse aux rayons X. — Tous les diagrammes montrent la structure spinelle sans raies de surstructure et avec variation régulière du paramètre avec la composition. Nous avons groupé nos résultats dans le tableau III et tracé la courbe de variation du paramètre en fonction de la composition (fig. 12).

b) Analyse thermomagnétique. — Les courbes obtenues présentent toutes un point de Curie bien défini et réversible, leur allure générale correspond à celle que l'on obtient pour des produits bien cristallisés et de composition bien définie. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition comme le montrent la courbe de la figure 13 et les résultats groupés dans le tableau III.

c) Moments magnétiques. — Pour chaque composition nous avons effectué deux séries de mesures : l'une sur des produits refroidis lentement à partir de 1 100° (1° par minute), l'autre sur des produits ayant subi une trempe à l'eau à partir de 1 100°.

Le tableau III et les courbes de la figure 14 résument nos résultats :

Tableau III

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$Co^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	520	8,367	3,42 μ_B	
0,2	$Co^{2+}Fe_{1,8}^{3+}V_{0,2}^{3+}O_4$	437	8,375	3,05 »	3,10 μ_B
0,4	$Co^{2+}Fe_{1,6}^{3+}V_{0,4}^{3+}O_4$	345			
0,6	$Co^{2+}Fe_{1,4}^{3+}V_{0,6}^{3+}O_4$	256	8,384	1,90 »	2,12
1	$Co^{2+}Fe_1^{3+}V_1^{3+}O_4$	86	8,389	0,72 »	0,90
1,2	$Co^{2+}Fe_{0,8}^{3+}V_{1,2}^{3+}O_4$		8,391		
1,4	$Co^{2+}Fe_{0,6}^{3+}V_{1,4}^{3+}O_4$	— 67	8,392	0,45 »	0,30
1,8	$Co^{2+}Fe_{0,2}^{3+}V_{1,8}^{+}$				
2	$Co^{2+}V_2^{3+}O_4$		8,393		

Les résultats obtenus tant par l'analyse aux rayons X que par analyse thermomagnétique montrent l'existence d'une solution solide totale entre Fe_2O_3CoO et V_2O_3CoO. Les différents termes de cette série de

solutions solides pourront s'écrire de façon tout à fait générale sous la forme :

$$\underset{\text{Sites A}}{\left[Co_y^{2+}\ V_x^{3+}\ Fe_{1-x-y}^{3+}\right]}\qquad \underset{\text{Sites B}}{\left[Co_{1-y}^{2+}\ V_{a-x}^{3+}\ Fe_{1-a+x+y}^{3+}\right]}.$$

Comme dans les deux études précédentes, la formation de spinelles mixtes à partir d'un spinelle inverse (Fe_2O_3CoO) et d'un spinelle direct

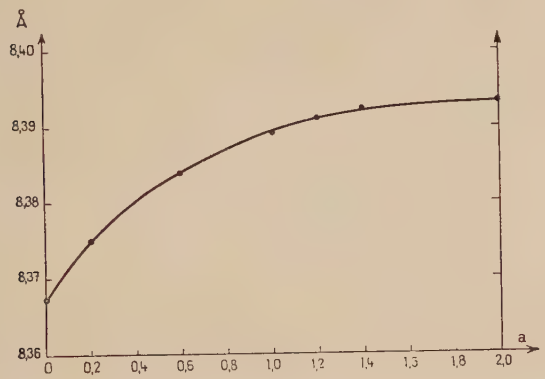


Fig. 12.

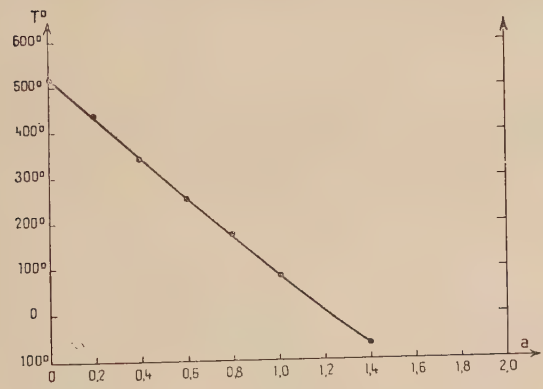


Fig. 13.

(V_2O_3CoO) pose un problème quant à la répartition des ions dans les réseaux A et B. Comme dans les autres cas, la mesure des moments magnétiques et leur comparaison avec les résultats théoriques vont nous permettre de situer le site dans lequel se placent les ions V^{3+}.

Le moment théorique obtenu en supposant un antiparallélisme com-

plet entre les moments des sites A et B et à l'intérieur de chaque site sera donné par la formule :

$$m = m_B - m_A,$$

$$m = 3 - 3a + 5x + y(7 - p),$$

en posant :

$$(m_{Co^{2+}})_B = 3,$$
$$(m_{Co^{2+}})_A = p,$$

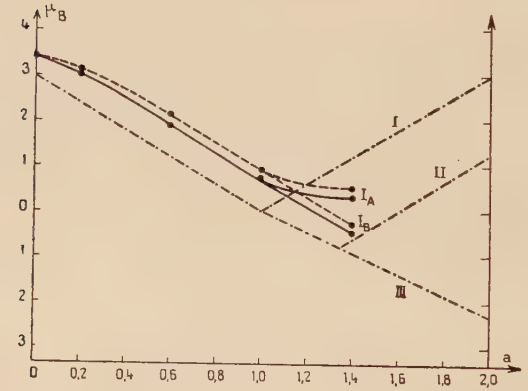


Fig. 14.

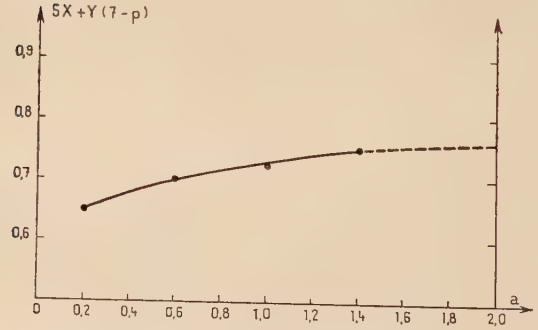


Fig. 15.

et en supposant comme précédemment que :

$$(g_{Fe^{3+}})_A = (g_{Fe^{3+}})_B,$$
$$(g_{V^{3+}})_A = (g_{V^{3+}})_B.$$

Le cas du cobalt est comme celui du nickel un cas particulier : comme le nickel, le cobalt possède un facteur g de valeur différente suivant la coordination de l'ion Co^{2+} et par suite suivant le site où se place cet

ion. Des travaux dus à Greenwald, Pickart et Grannis (25) donneraient pour $(g_{Co^{2+}})_A$ la valeur de 4,26, valeur comprise entre les chiffres extrêmes de 3 et 6 obtenus par Abragam et Pryce (26) et Bleany et Ingram (27).

Cette valeur de g nous donnerait pour moment élémentaire de l'ion Co^{2+} dans les sites A la valeur de 6,39 μ_B. Nous admettrons cette valeur n'ayant pas la possibilité de la vérifier et nous l'emploierons pour le calcul des courbes théoriques de variation du moment magnétique à partir de $a = 1$.

Pour le tracé des courbes théoriques, nous considérerons plusieurs possibilités :

1) *jusque* $a = 1$. — Nous supposerons $x = 0$ et $y = 0$: les ions V^{3+} ont une préférence marquée pour les sites B et le ferrite de cobalt a une structure sensiblement inverse ;

2) *à partir de* $a = 1$. — *a*) Les ions V^{3+} se substituent aux ions Co^{2+} dans les sites A et les ions Co^{2+} migrent vers les sites B.

La courbe théorique est la courbe III de la figure 14.

b) Les ions V^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} dans les sites B : la variation du moment magnétique est représentée par la courbe I de la figure 14. Cette hypothèse nous conduit à la limite à un spinelle inverse : ce fait contraire aux précédentes constatations quant à la structure de V_2O_3CoO rend cette supposition improbable ;

3) *à partir de* $a = 1{,}33$. — Les ions V^{3+} se substituent dans les sites A pour finalement aboutir à une structure désordonnée. Cette substitution se traduit par la courbe de variation des moments II de la figure 14.

La comparaison entre résultats expérimentaux et résultats théoriques fait apparaître les faits suivants :

1) Jusque $a = 1$ les points expérimentaux se situent au-dessus de la courbe théorique. Ce fait peut s'interpréter si l'on considère que le ferrite de cobalt n'est pas idéalement inverse : le moment expérimental de 3,42 μ_B est supérieur au moment théorique qui serait pour le spinelle inverse de 3 μ_B. La courbe de variation des moments mesurés est toutefois parallèle à la courbe théorique. La diminution du moment avec le taux de substitution permet de conclure à la substitution des ions Fe^{3+} des sites B par des ions V^{3+}.

2) A partir de $a = 1$, nous avons le choix entre deux hypothèses :

a) $m > 0$. Le point expérimental se place dans la zone des produits à structure désordonnée.

b) $m < o$. Le point expérimental se rattache à la courbe expérimentale tracée en supposant une structure directe.

Comme dans les cas précédents, nous ferons appel aux mesures d'intensité des raies 400 et 220 suivant la méthode de Bertaut pour essayer de déterminer l'hypothèse exacte.

Les résultats expérimentaux et théoriques pour $a = 1,4$ sont groupés dans le tableau suivant :

a	I_{400}/I_{220} expérimental	I_{400}/I_{220} théorique		
		Direct	Désordonné	Inverse
1,4	1,91	1,90	1,92	1,95

La comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques ne permet pas de conclure que nous avons affaire à un spinelle direct, l'écart entre les valeurs étant trop faible. Cependant nous prendrons $m < o$ et la courbe expérimentale sera la courbe I_B de la figure 13 par analogie avec les précédents cas.

Comme dans les cas précédents, nous avons passage d'un spinelle inverse à un spinelle direct sans formation intermédiaire d'un état désordonné. Le cas des spinelles mixtes $Fe_2O_3CoO - V_2O_3CoO$ diffère cependant des deux cas précédemment étudiés : nous n'avons pas ici formation d'un angle entre les moments élémentaires des ions placés dans les sites B, la courbe expérimentale restant constamment au-dessus de la courbe théorique. Nos connaissances actuelles sur la structure des spinelles et sur la possibilité d'angles entre moments élémentaires étant encore trop fragmentaires, nous ne pouvons donner aucune explication satisfaisante de ce fait.

La courbe de variation des moments magnétiques en fonction du taux de substitution pour les produits trempés se situe au-dessus de celle correspondant aux produits refroidis lentement. Ce fait s'explique si l'on admet qu'à ce moment on a une structure plus désordonnée, désordre qui se traduira par un moment magnétique plus grand.

Il faut remarquer qu'à partir des valeurs expérimentales des moments magnétiques, nous pouvons tracer la courbe d'équation :

$$5x + y(7 - p) = m + 3a - 3,$$

équation obtenue à partir de la formule générale.

Nous trouvons les valeurs groupées dans le tableau suivant :

a	$5x + y(7 - p)$
0,2	0,65
0,6	0,70
1,0	0,72
1,4	0,75 $m < 0$
	1,65 $m > 0$

Les chiffres obtenus et la courbe représentative (fig. 15) permettent les conclusions suivantes :

a) Le choix de $m < 0$ semble justifié par l'allure générale de la courbe.

b) En prenant $m < 0$ et en extrapolant la courbe jusque $a = 2$ on obtiendrait pour valeur de l'expression $5x + y(7 - p)$ le chiffre de 0,76. Nous savons que V_2O_3CoO est un spinelle direct, donc $x = 0$ et $y = 1$. Nous avons donc :

$$(7 - p) = 0{,}76,$$
$$p = 6{,}24\ \mu_B,$$

p étant le moment magnétique des ions Co^{2+} dans les sites A, valeur voisine de celle obtenue à partir des mesures de Greenwald, Pickart et Grannis, qui donneraient 6,39 μ_B.

Conclusions. — Les études que nous avons exposées dans ce chapitre nous permettent de poser les conclusions suivantes :

1° Les vanadites de manganèse, de fer et de cobalt sont tous des spinelles « normaux ».

2° Les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt forment avec les vanadites correspondants des solutions solides totales. Les ions V^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B.

3° Dans le cas des spinelles mixtes préparés soit à partir des ferrites et des vanadites de manganèse, soit à partir des ferrites et des vanadites de fer, les valeurs trouvées pour les moments magnétiques impliquent l'existence d'un angle entre les moments ioniques des ions placés dans les sites B.

CHAPITRE IV

Etude de la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Ga^{3+} dans les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt.

Introduction. — La substitution des ions Fe^{3+} dans les ferrites par des ions Ga^{3+} n'a jusqu'ici fait l'objet que de peu de travaux bien que la faible différence existant entre les rayons atomiques de Fe^{3+} (0,67 Å)

et de Ga^{3+} (0,62 Å) permette de prévoir *a priori* un remplacement au moins partiel des ions ferriques par les ions galliques. Seul le système Fe_2O_3NiO — Ga_2O_3NiO a été examiné par Maxwell et Pickart (28) qui ont conclu à l'existence d'une solution solide totale. Nous avons essayé d'apporter une nouvelle contribution à l'étude des ferrites en étudiant la substitution des ions Fe^{3+} dans les ferrites de manganèse, fer et cobalt par des ions Ga^{3+}. Comme notre méthode d'obtention des spinelles mixtes consiste à chauffer à haute température des mélanges en proportions connues de ferrite et de gallate correspondants, nous avons été amené à préparer les gallates de manganèse, de fer et de cobalt et à étudier leurs propriétés cristallographiques. Ce chapitre se divise ainsi en quatre paragraphes :

1) Étude des composés du type Ga_2O_3MO ;
2) Étude du système Fe_2O_3MnO — Ga_2O_3MnO ;
3) Étude du système Fe_2O_3FeO — Ga_2O_3FeO ;
4) Étude du système Fe_2O_3CoO — Ga_2O_3CoO.

I. — *Étude des composés du type* Ga_2O_3MO

Greenwald, Pickart et Grannis (25) ont préparé Ga_2O_3NiO et étudié ses propriétés cristallographiques et magnétiques. Ga_2O_3MgO, Ga_2O_3CdO et Ga_2O_3ZnO sont également signalés dans la littérature (29). C'est en étudiant la structure de Ga_2O_3MgO que Barth et Posnjak (30) ont introduit la notion de spinelle inverse. Nous avons essayé d'apporter notre contribution à la chimie des gallates en préparant les gallates de manganèse, de fer et de cobalt.

Les produits préparés selon la méthode indiquée au chapitre II ont été étudiés par l'analyse aux rayons X.

a) Détermination du système cristallin. — Les déterminations effectuées tant sur les clichés que sur les dépouillements microphotométriques montrent que tous les composés appartiennent au système cubique à faces centrées du type spinelle. Aucune raie de surstructure n'est visible sur les diagrammes.

b) Détermination du paramètre. — Le dépouillement microphotométrique des clichés obtenus avec étalon de NaCl nous donne comme valeurs des paramètres les chiffres suivants :

Ga_2O_3MnO.	8,435 Å ± 0,0005
Ga_2O_3FeO.	8,365 Å ± 0,0005
Ga_2O_3CoO.	8,307 Å ± 0,0005

c) Détermination du type de spinelle. — Nous avons employé la méthode préconisée par Bertaut (3) et comparé les intensités des raies correspondantes aux plans 400 et 220. Les résultats théoriques et expérimentaux sont groupés dans le tableau suivant :

	I_{400}/I_{220} calculé pour			I_{400}/I_{220} expérimental
	$\lambda = 0$	$\lambda = 0{,}33$	$\lambda = 0{,}5$	
Ga_2O_3MnO	2,64	1,65	1,32	2,30
Ga_2O_3FeO	2,45	1,62	1,31	1,28
Ga_2O_3CoO	2,80	1,76	1,36	1,55

λ est la fraction des ions Ga^{3+} dans les sites A.
$\lambda = 0$ pour un spinelle direct.
$\lambda = 0{,}33$ pour un spinelle désordonné.
$\lambda = 0{,}5$ pour un spinelle inverse.

La comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques permet de tirer les conclusions suivantes :

1) *Ga_2O_3FeO* appartient au type inverse, la différence observée provient surtout des incertitudes existant sur les valeurs exactes des facteurs de structure.

2) *Ga_2O_3CoO* est du type inverse bien que la fraction des ions Ga^{3+} existant dans les sites A ne soit pas négligeable. Pour déterminer cette quantité on peut se reporter à la courbe tracée en portant les rapports calculés I_{400}/I_{220} en fonction de λ (fig. 16A). On obtient ainsi pour λ la valeur de 0,43. Avec la notation de Néel on aurait pour formule :

$$\underset{\text{Sites A}}{Ga^{3+}_{0,86}\ Co^{2+}_{0,14}} \qquad \underset{\text{Sites B}}{Ga^{3+}_{1,14}\ Co^{2+}_{0,86}} \qquad O_4.$$

3) *Ga_2O_3MnO* est très proche du type direct. En traçant comme précédemment la courbe $I_{400}/I_{220} = f(\lambda)$ (fig. 16B) on obtiendrait : $\lambda = 0{,}10$. Cette valeur conduirait à la formule :

$$\underset{\text{Sites A}}{Ga^{3+}_{0,20}\ Mn^{2+}_{0,80}} \qquad \underset{\text{Sites B}}{Ga^{3+}_{1,80}\ Mn^{2+}_{0,20}} \qquad O_4.$$

La théorie de Verwey prévoyait une préférence des ions Ga^{3+} pour les sites A tétraédriques : cette théorie est vérifiée dans le cas du gallate ferreux et du gallate de cobalt, par contre le gallate de manganèse est du type direct en contradiction avec les hypothèses avancées par Verwey. Il semblerait que les ions Mn^{2+} aient des propriétés

particulières et que les composés qui les renferment suivent des règles spéciales. Rappelons que c'est avec les solutions solides Cr_2O_3MnO — Fe_2O_3MnO (24) et V_2O_3MnO — Fe_2O_3MnO que l'on observe la formation d'angles entre les directions des moments élémentaires dans les sites B.

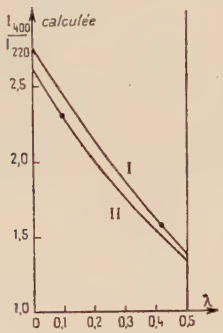


Fig. 16 A.

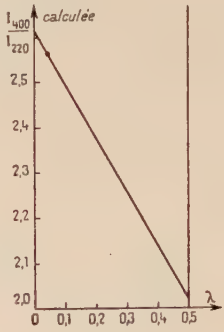


Fig. 16 B.

II. — ***Etude du système*** Fe_2O_3MnO — Ga_2O_3MnO.

La substitution des ions Fe^{3+} de Fe_2O_3MnO par des ions Ga^{3+} n'a pu être étudiée jusqu'à présent, le gallate de manganèse n'étant pas connu. Il semble cependant qu'étant donné la faible différence existant d'une part entre les rayons atomiques de Fe^{3+} et Ga^{3+}, d'autre part entre les paramètres de Fe_2O_3MnO et Ga_2O_3MnO, qu'une solution solide doit exister entre ces deux composés. Nous avons entrepris d'étudier la série de spinelles mixtes de formule générale :

$$Mn^{2+} \quad Fe^{3+}_{2-a} \quad Ga^{3+}_{a} \quad O_4.$$

Nous avons préparé une série de produits avec $a = 0{,}2$, 0,4, 0,6, 1, 1,4, 1,6, 1,8.

a) Analyse aux rayons X. — Les dépouillements microphotométriques des clichés obtenus nous conduisent à des structures du type spinelle avec variation régulière du paramètre avec la valeur de a. Aucune raie supplémentaire n'est visible sur les diagrammes. Le tableau IV et la courbe de la figure 12 résument nos résultats.

b) Analyse thermomagnétique. — Les courbes obtenues montrent par leur allure que nous sommes en présence de produits bien cristallisés et de composition bien définie. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition comme le montre la courbe de

la figure 18 qui traduit graphiquement les résultats groupés dans le tableau IV.

c) Moments magnétiques. — Les mesures de moments magnétiques nous ont donné les valeurs indiquées dans le tableau IV. Nous avons effectué deux séries de mesures : l'une sur des produits ayant subi une trempe à partir de 1 100°, l'autre sur des produits refroidis lentement à partir de 1 100° (1°/minute). Les courbes de la figure 19 traduisent les variations du moment magnétique avec la composition et le traitement thermique.

Tableau IV

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$Mn^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	295	8,504	5 μ_B	
0,2	$Mn^{2+}Fe_{1,8}^{3+}Ga_{0,2}^{3+}O_4$	258	8,503	4,20 »	4,35 μ_B
0,4	$Mn^{2+}Fe_{1,6}^{3+}Ga_{0,4}^{3+}O_4$	202	8,498		
0,6	$Mn^{2+}Fe_{1,4}^{3+}Ga_{0,6}^{3+}O_4$	153	8,496	2,26 »	2,60 »
0,8	$Mn^{2+}Fe_{1,2}^{3+}Ga_{0,8}^{3+}O_4$				
1	$Mn^{2+}Fe_1^{3+}Ga_1^{3+}O_4$	— 50	8,487	0,55 »	0,83 »
1,4	$Mn^{2+}Fe_{0,6}^{3+}Ga_{1,4}^{3+}O_4$	— 76	8,475	1,00 »	0,65 »
1,6	$Mn^{2+}Fe_{0,6}^{3+}Ga_{1,4}^{3+}O_4$		8,464		
1,8	$Mn^{2+}Fe_{0,8}^{3+}Ga_{1,2}^{3+}O_4$		8,450		
2	$Mn^{2+}Ga_2^{2+}O_4$		8,435		

Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une solution solide totale entre Fe_2O_3MnO et Ga_2O_3MnO. Les différents termes de cette solution solide auront pour formule générale :

$$\underbrace{\left[Mn_y^{2+}\ Ga_x^{3+}\ Fe_{1-y-x}^{3+}\right]}_{\text{Sites A}}\ \underbrace{\left[Mn_{1-y}^{2+}\ Ga_{a-x}^{3+}\ Fe_{1-a+x+y}^{3+}\right]}_{\text{Sites B}}\ O_4.$$

Le problème se pose de déterminer les coefficients x et y. Les résultats des mesures de moments peuvent dans une certaine mesure expliquer les phénomènes de substitution.

En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B, le moment magnétique moléculaire sera donné par :

$$m = m_B - m_A,$$

$$m = 5 - 5a + 10x,$$

en supposant que :

$$(g_{Fe^{3+}})_A = (g_{Fe^{3+}})_B. \qquad (1)$$

$$(g_{Mn^{2+}})_A = (g_{Mn^{2+}})_B. \qquad (2)$$

Rappelons que ces hypothèses déjà faites dans le cas du système $Fe_2O_3MnO - V_2O_3MnO$ ont été vérifiées. Les ions Ga^{3+} ne sont pas porteurs et n'interviennent pas dans le moment.

Pour le tracé de la courbe théorique supposons $x = 0$. Cette hypothèse semble, *a priori*, ne pas correspondre à la réalité. Plusieurs

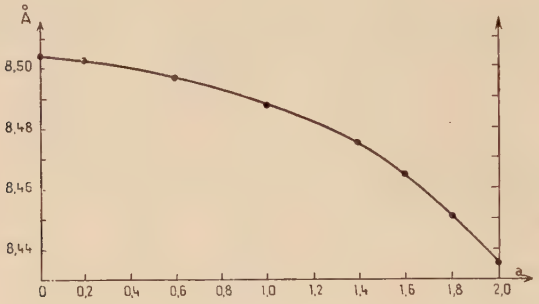


Fig. 17.

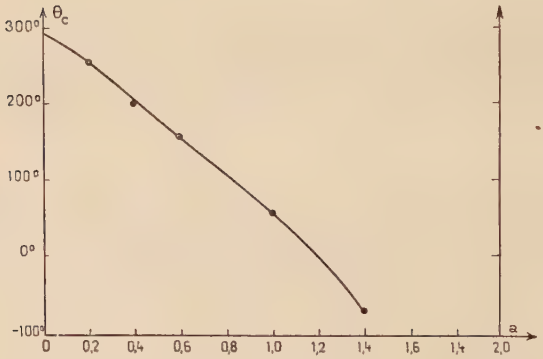


Fig. 18.

auteurs (31) (32) (33) affirment en effet que les ions Ga^{3+} ont une préférence marquée pour les sites A ; cependant nous savons que Ga_2O_3MnO a une structure presque directe.

Dans la comparaison entre résultats expérimentaux et résultats théoriques nous allons considérer deux cas suivant la valeur de a :

1) $a < 1$. — La courbe expérimentale suit la courbe théorique bien qu'étant située légèrement au-dessus. Les ions Ga^{3+} se placent donc

bien dans les sites B en se substituant aux ions Fe^{3+} présents. Le fait que les valeurs expérimentales soient supérieures aux chiffres théoriques s'explique par le fait qu'une fraction des ions Ga^{3+} se substitue également aux ions Fe^{3+} dans les sites A, x n'est pas rigoureusement égal à 0.

2) $a > 1$. — Deux hypothèses se présentent suivant le signe adopté pour m :

a) $m < 0$. La courbe expérimentale suit la courbe théorique pour aboutir à un spinelle sensiblement direct.

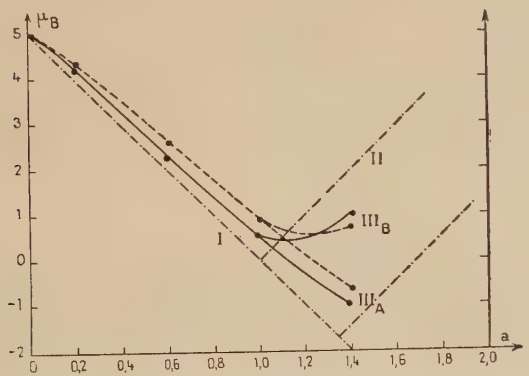


Fig. 19.

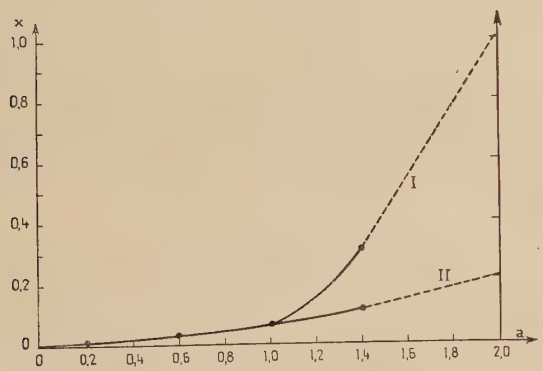


Fig. 20.

b) $m > 0$. La courbe remonte et pour $a = 2$ apparaîtrait un spinelle sensiblement inverse.

Ces deux hypothèses sont nettement illustrées par la courbe qui donne les valeurs de x en fonction de a (fig. 20). D'après la formule générale où l'on prend pour m les valeurs expérimentales :

Pour $m_{1,4} > 0$ x tend vers 1 soit un spinelle inverse.

Pour $m_{1,4} < 0$ x tend vers 0,2 qui se trouve être la valeur trouvée pour Ga_2O_3MnO, valeur calculée à partir des intensités de raies.

Il semble donc logique de prendre une valeur négative pour m lorsque $a = 1,4$. Nous avons essayé de confirmer ce choix en étudiant par rayons X la structure du composé :

$$Mn^{2+} \quad Fe^{3+}_{0,6} \quad Ga^{3+}_{1,4} \quad O_4.$$

Le tableau suivant résume nos résultats :

a	I_{400}/I_{220} calculé pour			I_{400}/I_{220} mesuré
	$\lambda = 0$	$\lambda = 0,33$	$\lambda = 0,5$	
1,4	2,63	2,22	2,03	2,56

La comparaison entre résultat expérimental et chiffres théoriques permet de conclure que le spinelle mixte considéré est presque idéalement normal. Il est à noter que si l'on trace la courbe (16B) de variation du rapport d'intensité des raies 400 et 220 en fonction de λ et qu'on y reporte la valeur expérimentale, on trouve $\lambda = 0,06$, soit donc $x = 0,12$, valeur en bon accord avec celle que nous donne la courbe tracée à partir des moments magnétiques en adoptant pour m une valeur négative pour 1,4.

La connaissance de x nous permet de donner comme formule aux spinelles préparés :

a	Formule						
	Sites A			Sites B			
0,2	$[Fe^{3+}_{0,98}$	$Ga^{+}_{0,02}]$		$[Fe^{3+}_{0,82}$	$Ga^{3+}_{0,18}$	$Mn^{2+}_{1}]$	O_4
0,6	$[Fe^{3+}_{0,97}$	$Ga^{3+}_{0,03}]$		$[Fe^{3+}_{0,43}$	$Ga^{3+}_{0,57}$	$Mn^{2+}_{1}]$	O_4
1,0	$[Fe^{3+}_{0,95}$	$Ga^{3+}_{0,05}]$		$[Fe^{3+}_{0,05}$	$Ga^{3+}_{0,95}$	$Mn^{2+}_{1}]$	O_4
1,4	$[Fe^{3+}_{0,60}$	$Ga^{3+}_{0,10}$	$Mn^{2+}_{0,3}]$	$[Ga^{3+}_{1,3}$	$Mn^{2+}_{0,7}]$		O_4

En conclusion on peut affirmer que les ions Ga^{3+} jusque $a = 1$ se substituent presque totalement aux ions Fe^{3+} dans les sites B. Ils se substituent ensuite aux ions Mn^{2+} dans les sites B avec passage des ions Mn^{2+} dans les sites A. Dans le cas particulier du système

Fe_2O_3MnO — Ga_2O_3MnO, les ions Ga^{3+} ne manifestent donc pas une préférence marquée pour les sites A mais tout au contraire se placent préférentiellement dans les sites B.

La courbe de variation des moments magnétiques des produits trempés se situe au-dessus de celle correspondant aux moments des produits refroidis lentement. Ce fait s'interprète facilement par l'existence d'un certain désordre à haute température, désordre qui cause une augmentation de x d'où accroissement du moment magnétique.

III. — *Étude du système* Ga_2O_3FeO — Fe_2O_3FeO.

La substitution des ions Fe^{3+} dans la magnétite par des ions Ga^{3+} n'a pas encore été étudiée. Nous avons tenté cette étude et pour ce, avons préparé une série de composés de formule générale :

$$Fe_1^{2+} \qquad Fe_{2-a}^{3+} \qquad Ga_a^{3+} \qquad O_4$$

La faible différence existant entre les rayons ioniques de Ga^{3+} et Fe^{3+} et le voisinage des paramètres de Fe_3O_4 et de Ga_2O_3FeO, permet de supposer l'existence d'une solution solide au moins partielle entre ces deux spinelles.

Par recuit à 1 100° de mélanges en proportions connues de Fe_3O_4 et Ga_2O_3FeO, nous avons préparé une série de produits avec $a = 0{,}2,\ 0{,}4,\ 0{,}6,\ 1,\ 1{,}2,\ 1{,}4,\ 1{,}6$.

a) Analyse aux rayons X. — Le dépouillement des clichés conduit à des structures du type spinelle avec variation du paramètre suivant la valeur de a. Aucune raie supplémentaire n'apparaît sur ces diagrammes. Le tableau V et la courbe de la figure 21 résument nos résultats.

b) Analyse thermomagnétique. — Les produits préparés conduisent à l'obtention de courbes présentant un point de Curie bien net et réversible.

L'allure générale de ces courbes correspond à celle de produits de composition bien définie et bien cristallisés. La température du point de Curie varie de façon régulière avec a comme le montre la courbe de la figure 22. Les résultats numériques sont groupés dans le tableau V.

c) Détermination des moments magnétiques. — Deux séries de mesure ont été faites : l'une sur des produits ayant subi un refroidissement lent à partir de 1 100°, l'autre sur des produits ayant été trempés à l'eau à partir de 1 100°. Le tableau V et les courbes de la figure 23 résument nos résultats.

TABLEAU V

α	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$Fe_1^{2+}Fe_2^{3+}O_4$	575	8,382	4,14 μ_B	
0,2	$Fe_1^{2+}Fe_{1,8}^{3+}Ga_{0,2}^{3+}O_4$	505	8,378	4,35 »	4,31 μ_B
0,4	$Fe_1^{2+}Fe_{1,6}^{3+}Ga_{0,4}^{3+}O_4$	440			
0,6	$Fe_1^{2+}Fe_{1,4}^{3+}Ga_{0,6}^{3+}O_4$	370	8,372	4,68 »	4,60 »
1	$Fe_1^{2+}Fe_1^{3+}Ga_1^{3+}O_4$	200	8,368	4,67 »	4,57 »
1,4	$Fe_1^{2+}Fe_{0,6}^{3+}Ga_{1,4}^{3+}O_4$		8,366	3,74 »	3,75 »
1,6	$Fe_{0,4}^{2+}Fe_{0,4}^{3+}Ga_{1,6}^{3+}O_4$	— 60			
2	$Fe_1^{2+}Ga_2^{3+}O_4$		8,363		

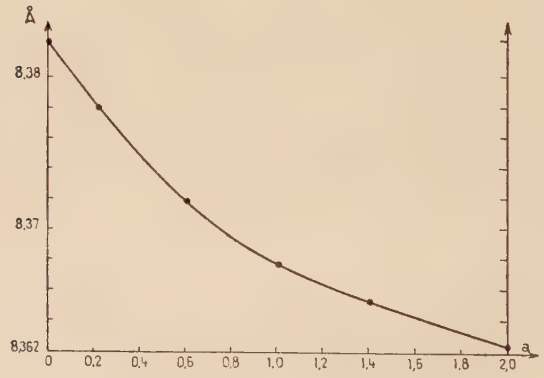


Fig. 21.

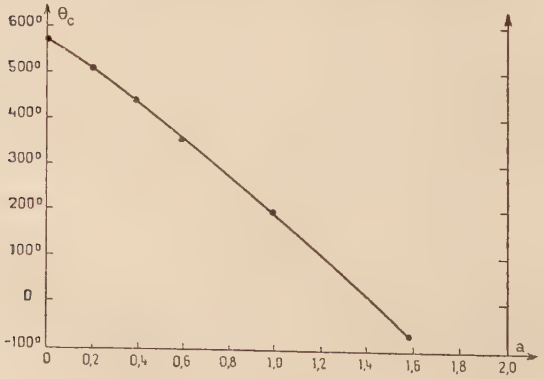


Fig. 22.

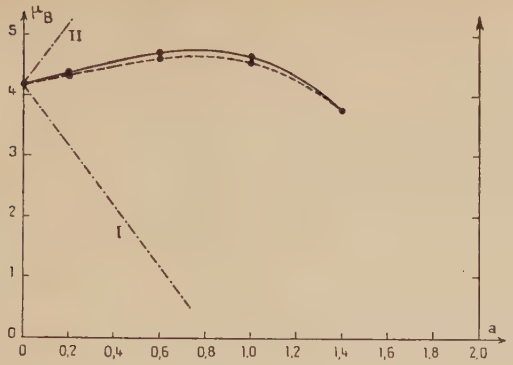


Fig. 23.

Les résultats fournis tant par l'analyse aux rayons X que par l'analyse thermomagnétique mettent en évidence l'existence d'une solution solide totale entre Fe_3O_4 et Ga_2O_3FeO, cette formation de spinelles mixtes s'accompagne d'une variation régulière du paramètre et de la température du point de Curie avec le taux de substitution.

Ces deux méthodes d'analyse ne nous fournissent aucun renseignement quant à la position des atomes dans la maille : nous ne pouvons déterminer celle-ci que par les mesures des moments magnétiques.

La formule générale de nos spinelles mixtes est :

$$\underbrace{\left[Fe^{2+}_{y}\ Ga^{3+}_{x}\ Fe^{3+}_{1-x-y}\right]}_{\text{Sites A}}\qquad \underbrace{\left[Fe^{2+}_{1-y}\ Ga^{3+}_{a-x}\ Fe^{3+}_{1-a+x+y}\right]}_{\text{Sites B}}\qquad O_4.$$

Le moment magnétique, en supposant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B et entre les moments des ions à l'intérieur de chaque type de site, sera donné par la formule :

$$m = m_B - m_A$$
$$m = 4 + 10x + 2y - 5a$$

en supposant :

$$(g_{Fe^{2+}})_A = (g_{Fe^{2+}})_B = (g_{Fe^{3+}})_A = (g_{Fe^{2+}})_B = 2.$$

Les ions Ga^{3+} non porteurs n'interviennent pas.

Nous allons tracer les courbes théoriques obtenues à partir de la formule générale en supposant :

1) $x = o$, $y = o$. — Les ions Ga^{3+} se substituent uniquement dans les sites B. La courbe représentative de la variation du moment avec le taux de substitution sera la courbe I de la figure 23.

2) $y = o$, $x = a$. — Les ions Ga^{3+} se substituent uniquement dans les sites A. La formule est de la forme :

$$m = 4 + 4a.$$

La courbe représentative est la courbe II de la figure 23.

La comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques permet les conclusions suivantes :

1) *Jusque* $a = o,8$, on a substitution des ions Ga^{3+} à la fois dans les sites A et dans les sites B : la courbe expérimentale a une pente faible mais elle se situe néanmoins en dessous de la courbe théorique I tracée en supposant que tous les ions Ga^{3+} se placent en A.

2) *A partir de* $a = o,8$, la courbe a une pente négative : les ions Ga^{3+} se substituent préférentiellement dans les sites B. La courbe tend d'ailleurs à devenir parallèle à la courbe théorique II tracée en supposant que tous les ions Ga^{3+} se placent en B.

Les courbes de variation du paramètre et de la température du point de Curie ne présentant aucun point d'inflexion qui indiquerait une migration d'un ion d'un site à l'autre au cours de la substitution nous pouvons conclure que les ions Ga^{3+} se substituent initialement préférentiellement dans les sites A aux ions Fe^{3+} ; à partir d'une valeur de l'ordre de 1,2, la substitution des ions Ga^{3+} se fait presque uniquement dans les sites B, la courbe de variation du moment devient parallèle à la courbe théorique.

La proximité des facteurs de structure de Fe^{3+} et de Ga^{3+} ne permet pas de calculer à partir des intensités de raies la répartition de chaque phase : aucune formule comme dans le cas du système Fe_2O_3MnO — Ga_2O_3MnO ne peut être proposée.

La courbe représentant les variations des moments magnétiques des produits trempés se situe sous celle correspondant aux produits refroidis lentement. Ce fait s'explique par un état désordonné à haute température, état qui faciliterait la substitution des ions Ga^{3+} dans les sites B, d'où baisse du moment magnétique global.

IV. — *Étude du système* Fe_2O_3CoO — Ga_2O_3CoO.

Le gallate de cobalt n'a jamais été préparé jusqu'à présent, par suite l'étude de sa solution solide avec le ferrite de cobalt n'a jamais été entreprise. Il semble cependant possible de prévoir l'existence d'une telle solution solide : les rayons atomiques des ions Fe^{3+} et Ga^{3+} sont voisins et les paramètres du ferrite et du gallate de cobalt sont du même ordre de grandeur. Nous avons entrepris l'étude de ce système dont la formule générale pour les différents termes est de la forme :

$$Co_1^{2+} \quad Fe_{2-a}^{3+} \quad Ga_a^{3+} \quad O_4.$$

Une série de composés avec $a = 0{,}2,\ 0{,}4,\ 0{,}6,\ 0{,}8,\ 1,\ 1{,}2,\ 1{,}4,\ 1{,}6$ a été préparée.

a) Analyse aux rayons X. — Les dépouillements microphotométriques des diagrammes obtenus avec étalon de NaCl permettent de constater que :

— tous les produits préparés possèdent la structure spinelle. Aucune raie supplémentaire n'est visible sur les diagrammes ;

— le paramètre cristallin varie régulièrement avec la composition comme le montrent la courbe de la figure 24 et le tableau VI qui résument nos résultats.

b) Analyse thermomagnétique. — Toutes les courbes obtenues présentent les caractéristiques de celles correspondant à des produits bien cristallisés et de composition bien définie. La température du point de Curie varie régulièrement avec *a*. Le tableau VI résume les résultats obtenus et la courbe XXV en donne la représentation graphique.

c) Moments magnétiques. — Nous avons effectué deux séries de mesure : l'une sur des produits ayant subi un refroidissement lent à partir de 1 100° (1° par minute), l'autre sur des produits trempés à l'eau à partir de 1 100°.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VI et les courbes de la figure 26 et montrent les variations du moment magnétique en fonction du taux de substitution et du traitement thermique.

Tableau VI

x	Formule	Paramètre en Å	Point de Curie en degrés C	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$Fe_2^{3+}Co_1^{2+}O_4$	8,367	520	3,42 μ_B	
0,2	$Fe_{1,8}^{3+}Ga_{0,2}^{3+}Co_1^{2+}O_4$	8,370	448	3,99 »	3,85 μ_B
0,4	$Fe_{1,6}^{3+}Ga_{0,4}^{3+}Co_1^{2+}O_4$	8,373	384	4,17 »	4
0,6	$Fe_{1,4}^{3+}Ga_{0,6}^{3+}Co_1^{2+}O_4$	8,375	331	4,25 »	4,07
0,8	$Fe_{1,2}^{3+}Ga_{0,8}^{3+}Co_1^{2+}O_4$	8,371	276		
1	$Fe_1^{3+}Ga_1^{3+}CO_1^{2+}O_4$	8,361	194	3,85 »	3,67
1,2	$Fe_{0,8}^{3+}Ga_{1,2}^{3+}CO_1^{2+}O_4$	8,352	125	3,17 »	3,04
1,4	$Fe_{0,6}^{3+}Ga_{1,4}^{3+}CO_1^{2+}O_4$	8,343	42	2,01 »	2,06
1,6	$Fe_{0,4}^{3+}Ga_{1,6}^{3+}Co_1^{+}O_4$	8,332	— 47		
2	$Ga_2^{3+}CO_1^{2+}O_4$	8,307			

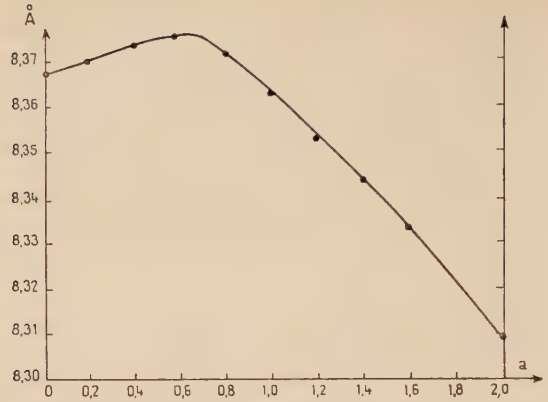


Fig. 24.

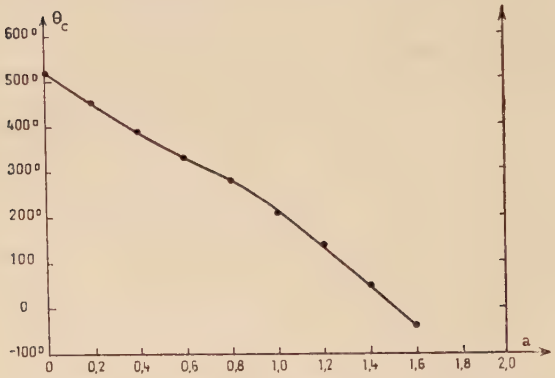


Fig. 25.

a) *Analyse aux rayons X.* — La courbe de variation du paramètre en fonction de la composition passe par un maximum pour $0{,}6 < a < 0{,}8$. Cette augmentation initiale du paramètre avec la composition est probablement due à un passage des ions Co^{2+} des sites A vers les sites B, passage qui peut être occasionné pour la substitution des ions Ga^{3+} dans les sites A.

b) *Analyse thermomagnétique.* — La courbe de variation de la température de Curie en fonction du taux de substitution présente elle aussi un changement d'allure pour une valeur de a comprise entre 0,6 et 0,8. Ce fait peut s'expliquer si l'on considère que, d'après la théorie de Néel, la température de Curie est fonction de α et β, qui sont les fractions d'ions magnétiques dans les sites A et B.

Un changement dans la pente de la courbe se produira par exemple si tout d'abord β croît et α décroît puis que α croît et β croît. Cette inter-

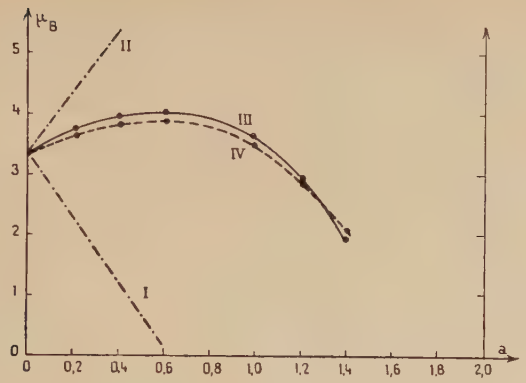


Fig. 26.

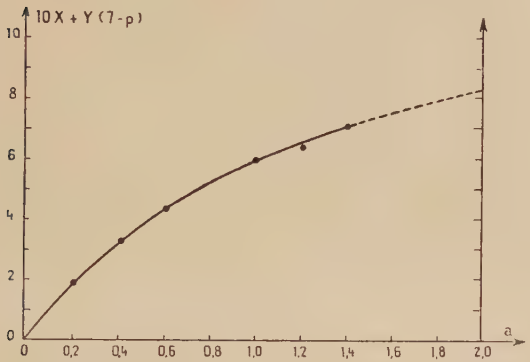


Fig. 27.

prétation se justifie si on admet celle donnée pour expliquer les variations du paramètre. Initialement les ions Co^{2+} migrent de A en B, donc β croît, ensuite on a une décroissance régulière du paramètre ; les ions Ga^{3+} se substituent dans un seul site, donc un des termes α ou β reste constant, l'autre décroît. On doit donc observer un changement de pente dans la courbe traduisant les variations de la température de Curie en fonction de la composition.

c) *Moments magnétiques.* — La courbe de variation du moment magnétique avec a doit nous permettre de préciser la répartition ionique dans le réseau cristallin. La formule générale des différents termes de la série peut s'écrire :

$$\underset{\text{Sites A}}{\left[Co_y^{2+}\ Ga_x^{3+}\ Fe_{1-x-y}^{3+}\right]}\quad\underset{\text{Sites B}}{\left[Co_{1-y}^{2+}\ Ga_{a-x}^{3+}\ Fe_{1-a+x+y}^{3+}\right]}\quad O_4$$

En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des

ions dans les sites B et A et entre les moments des ions à l'intérieur des sites, nous avons :

$$m = m_B - m_A,$$
$$m = 3 + 10x + y(7-p),$$

en supposant comme précédemment :

$$(g_{Fe^{3+}})_A = (g_{Fe^{3+}})_B,$$

et en posant :

$$(m_{Co^{2+}})_B = 3,$$
$$(m_{Co^{2+}})_A = p,$$

rappelons que $p = 6{,}39\ \mu_B$ si on prend pour $(g_{Co^{2+}})_A$ la valeur de 4,26 trouvée par Greenwald, Pickart et Grannis (25).

Nous allons pouvoir tracer les courbes théoriques suivantes :

1) *Posons* $x = o$ *et* $y = o$. — En prenant pour valeur de $(m_{Co^{2+}})_B$ notre valeur expérimentale 3,42, nous obtenons la courbe I avec une baisse progressive du moment magnétique, baisse due à la substitution des ions Ga^{3+} aux ions Fe^{3+} dans les sites B uniquement.

2) *Posons* $x = a$ *et* $y = o$. — Nous obtenons la courbe II avec substitution des ions Ga^{3+} aux ions Fe^{3+} dans les sites A et accroissement du moment magnétique avec le taux de substitution.

La comparaison des résultats expérimentaux aux résultats théoriques permet les conclusions suivantes :

a) Jusqu'à une valeur de a voisine de 0,7 le moment magnétique croît avec le taux de substitution. Ce fait s'explique par la substitution des ions Fe^{3+} dans les sites A par les ions Ga^{3+}.

Cependant les ions Ga^{3+} ne se placent pas entièrement dans les sites A, la courbe expérimentale se situe nettement en dessous de la courbe théorique : il faut donc admettre qu'une partie des ions Ga^{3+} se place dans les sites A et une autre fraction dans les sites B.

b) A partir de $a = 0{,}7$, le moment magnétique décroît avec le taux de substitution croissant. La courbe de variation du moment tend à devenir parallèle à la courbe théorique I. Cette baisse du moment s'explique par une substitution des ions Ga^{3+} aux ions Fe^{3+} dans les sites B.

A partir des valeurs expérimentales des moments magnétiques, on peut tracer la courbe :

$$10x + y(7-p) = f(a),$$

en extrapolant cette courbe (fig. 27) jusque $a = 2$. on obtient pour $10x + y(7-p)$ une valeur de 8,7-8,8, aux erreurs d'extrapolation

près. Cette valeur peut théoriquement se retrouver à partir de la formule de Ga_2O_3CoO où nous avons donné $x = 0{,}86$ et $y = 0{,}14$. On obtient avec $p = 6{,}39$: $10x + y(7 - p) = 8{,}67$, valeur très proche de celle obtenue par extrapolation de la courbe obtenue à partir des moments magnétiques expérimentaux. Ce fait justifie :

1) La formule proposée pour Ga_2O_3CoO et obtenue à partir des données de spectrographie par rayons X.

2) Le moment de 6,39 adopté pour valeur du moment de l'ion Co^{2+} placé dans les sites A.

La courbe obtenue pour les produits trempés se situe en dessous de celle tracée pour les produits ayant subi un refroidissement lent. Ce fait s'explique facilement si l'on admet qu'à haute température l'agitation thermique fait croître x et y, ce qui se traduit par une baisse du moment magnétique.

En conclusion, dans le cas du système $Fe_2O_3CoO - Ga_2O_3CoO$, nous admettrons, d'après les résultats obtenus par analyse aux rayons X, analyse thermomagnétique et détermination des moments :

a) Les ions Ga^{3+} se placent initialement dans les sites A et dans les sites B. Il est probable que dans les sites A ils prennent la place des ions Co^{2+} qui migrent vers les sites B. Cette hypothèse basée sur la variation du paramètre ne peut être vérifiée. La méthode de Bertaut ne peut être employée, les variations du rapport des intensités des raies 400 et 220 sont trop faibles pour permettre une conclusion définitive (ce rapport passerait de 1,45 à 1,54 pour les formules) :

$$Ga^{3+}_{0,52}\quad Fe^{3+}_{0,08} - Fe^{3+}_{0,82}\quad Co^{2+}_{1}\quad Ga^{3+}_{0,18}\quad O_4$$

et :

$$Ga^{3+}_{0,4}\quad Fe^{3+}_{0,2}\quad Co^{2+}_{0,4} - Ga^{3+}_{0,2}\quad Fe^{3+}_{1,2}\quad Co^{2+}_{0,6}\quad O_4,$$

formules qui vérifient la relation :

$$10x + 0{,}61y = 4{,}25\ (a = 0{,}6).$$

b) Pour des valeurs de a supérieures à 0,6 les ions Ga^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B.

Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par Maxwell et Pickart (28) dans leur étude du système $Fe_2O_3NiO - Ga_2O_3NiO$ et montrent que, bien qu'une partie des ions Ga^{3+} se place initialement dans les sites A, on ne peut dire que les ions Ga^{3+} aient une préférence marquée pour ces sites, la fraction d'ions Ga^{3+} se plaçant dans les sites B n'étant pas négligeable.

Conclusions. — Les résultats des recherches que nous avons exposés dans ce chapitre permettent d'établir que :

1° Les gallates de fer, de manganèse, de cobalt sont du type spinelle.

2° Le gallate de fer est un spinelle inverse.

3° Le gallate de cobalt est également presque totalement inverse.

4° Le gallate de manganèse est très proche du type direct.

5° Les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt forment avec les gallates correspondants des solutions solides totales. Les ions Ga^{3+} se substituent initialement aux ions Fe^{3+} dans les sites A dans le cas des spinelles mixtes formés entre ferrite de cobalt et gallate de cobalt et aussi entre ferrite de fer et gallate de fer. Dans le cas des solutions solides entre ferrite de manganèse et gallate de manganèse, les ions Ga^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons dans ce travail montré en utilisant les méthodes d'analyse aux rayons X, d'analyse thermomagnétique et de détermination des moments magnétiques :

1° Que les vanadites de manganèse, de fer et de cobalt appartiennent tous au type spinelle normal.

2° Que les gallates de fer et de cobalt sont des spinelles inverses mais que le gallate de manganèse est un spinelle presque normal.

3° Que des solutions solides totales se forment entre ferrites de manganèse, de fer et de cobalt et les vanadites correspondants : dans les spinelles mixtes préparés les ions V^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B. Dans le cas des systèmes ferrite de manganèse-vanadite de manganèse et ferrite de fer-vanadite de fer, l'existence d'un angle entre les moments ioniques des ions placés dans les sites B semble probable : les valeurs trouvées par les mesures de moments magnétiques s'interprètent par cette hypothèse.

4° Que des solutions solides totales se forment entre les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt et les gallates correspondants. Dans les spinelles mixtes préparés, les ions Ga^{3+} se substituent d'abord aux ions Fe^{3+} dans les sites A dans les systèmes ferrite de fer-gallate de fer et ferrite de cobalt-gallate de cobalt puis se placent dans les sites B. Dans le cas du système ferrite de manganèse à gallate de manganèse, les ions Ga^{3+} se placent uniquement dans les sites B

5° Que dans le cas des systèmes ferrite de cobalt-vanadite de cobalt et ferrite de cobalt-gallate de cobalt, l'extrapolation de nos résultats confirme la valeur de 4,26 trouvée par divers auteurs pour le facteur gyromagnétique de l'ion Co^{2+} lorsqu'il est placé dans les sites A.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. H. Bragg. — *Nature*, 1915, **95**, 561; *Phil. Mag.*, 1915, **30**, 305-315.
(2) S. Nishikawa. — *Proc. Tokyo math. Phys. Soc.*, 1915, **8**, 199-209.
(3) F. Bertaut. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1950, **230**, 213.

(4) A. Guinier. — *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, 2e éd., 1956.
(5) E. J. W. Verwey et E. L. Heilmann. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.
(6) F. A. Kröger. — *Thèse Amsterdam*, 1940, 104.
(7) G. E. Kimball. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 188.
(8) L. Neel. — *Ann. Phys.*, 1948, **3**, 137, 198.
(9) E. W. Gorter. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1950, **230**, 192-194; *Nature*, 1950, **165**, 798-800.
(10) C. Guillaud et H. Creveaux. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1950, **230**, 1256-1258, 1458-1460.
(11) R. Pauthenet. — *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1950, **230**, 1842-1843; *Ann. Phys.*, 1952, **7**, 710-757.
R. Pauthenet et L. Borchirol. — *J. Phys. Radium*, 1951, **12**, 249-251.
(12) P. Weiss et R. Forrer. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 279-374.
(13) S. L. Snock. — *New Developments of Magnetic Materials*. Amsterdam, 1947, 99.
(14) Y. Yafet et C. Kittel. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 290-294.
(15) K. F. Niessen. — *Physica*, 1951, **17**, 1033-1057; 1952, **18**, 449-468; 1953, **19** 445-450, 1035-1045, 1127-1132.
(16) G. Chaudron. — *Ann. de Chim.*, 1921, **9**, 16, 276; *C. R. Acad. Sci.*, 1921, **172**, 152.
(17) J. Bénard. — *Thèse Paris*, 1939, 13.
(18) A. Guinier. — *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, 2e éd., 1956.
(19) P. Weiss et R. Forrer. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 279.
(20) Andrieux et Bozon. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 565.
(21) Rudorff et Reuter. — *Z. anorg. Chem.*, 1947, **253**, 177.
(22) Rudorff, Walter et Becker. — *Z. anorg. Chem.*, 1956, **285**, 287.
(23) G. Dascola. — *Z. Krist.*, 1939, **100**, 538.
(24) E. W. Gorter. — Saturation Magnetization and crystal Chemistry of ferrimagnetic oxides. *Thèse Leyde*, 1954, Philips Res. Rep.
(25) S. Greenwald, S. J. Pickart et F. H. Grannis. — *J. of chem. Phys.*, 1954, **22**, 9, 1600.
(26) A. Abragam et M. H. L. Pryce. — *Proc. Roy. Soc.*, London, 1951, A **206**, 173.
(27) B. Bleaney et D. J. E. Ingram. — *Nature*, 1949, **164**, 116; *Proc. Roy. Soc.*, London, 1951, A **208**, 143.
(28) L. R. Maxwell et S. J. Pickart. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1120-1126.
(29) R. W. G. Wyckoff. — *Crystal Structures*. New York, 1951.
(30) T. F. W. Barth et E. Posnjak. — *Z. Krist.*, 1932, **82**, 348.
(31) F. Machatschki. — *Z. Krist.*, 1932, **82**, 348.
(32) E. J. W. Verwey et E. L. Heilmann. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.
(33) L. R. Maxwell et S. J. Pickart. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1120-1126.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3987. — 10-1959.

ÉTUDES SUR LA RÉDUCTION DES PENTOXYDES DE NIOBIUM ET DE TANTALE (*)

Par Gilbert TOURNÉ

INTRODUCTION

La réduction des oxydes métalliques réfractaires pose un problème complexe si l'on veut déterminer son mécanisme et trouver les modalités qui permettent d'obtenir le métal pur. Les oxydes qui nous intéressent dans ce travail :

$$Nb_2O_5 \qquad Ta_2O_5 \qquad Al_2O_3$$

ont déjà été étudiés à ce sujet, au moins par l'électrolyse.

Mais notre travail se rattache à un ensemble plus vaste : étude des propriétés réductrices de l'hydrure de calcium comparées à celles du calcium, en vue de trouver le mécanisme de cette réduction.

La calciothermie des pentoxydes de niobium et de tantale n'aboutit qu'à la formation respective de niobate et de tantalate de calcium de formules NbO_3Ca et TaO_3Ca mélangés en petites quantités aux phases formulées Nb_2O_4 et Ta_2O_4 (1).

D'autre part, le calcium peut difficilement être obtenu pulvérulent ; le remplacement par son hydrure permet des mélanges intimes pour la réduction des oxydes.

La réduction des oxydes TiO_2, V_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5 par l'hydrure de calcium a déjà été réalisée par Meerson, G. Kats et A. Khokhlova (2). La réduction par le calcium a été utilisée par ailleurs (3) (4). Le métal Ti, V, Nb, Ta était obtenu au voisinage de 1 000° en présence de CaH_2 en excès.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 16 décembre 1957 devant la Commission d'examen.

Notre travail a eu pour but de faire une étude analytique très serrée du problème, afin de rechercher ses variables, d'en préciser le jeu, de fixer les meilleures conditions d'élaboration du métal, de détecter le mécanisme de la réduction. La question ainsi posée restait entière.

Des brevets (5) utilisent l'hydrure de calcium comme réducteur en présence d'oxydes tels que l'alumine et la silice sans paraître se soucier de ces questions, compliquées encore par l'intervention de ces corps.

Nous avons porté spécialement notre attention sur l'alumine.

La réduction de l'alumine par l'hydrure de calcium n'avait fait jusqu'ici l'objet d'aucune publication. On avait utilisé, au contraire, l'aluminium pour produire du calcium par réduction de la chaux à haute température.

Notre étude s'est avérée fructueuse. Elle a permis de préparer un binaire aluminium-calcium qui a manifesté un grand intérêt pour la réduction des oxydes réfractaires (6).

Nous l'avons mis en jeu pour la réduction des pentoxydes de niobium et tantale, ce qui n'avait jamais été fait.

Ce travail se divise ainsi en deux parties :

Étude de la réduction des oxydes de niobium et de tantale par l'hydrure de calcium.

Réduction de l'alumine par l'hydrure de calcium et utilisation du binaire obtenu pour la réduction des pentoxydes de niobium et de tantale.

Préparation de l'hydrure de calcium pur.

L'hydrure de calcium généralement utilisé dans l'étude de la réduction des oxydes métalliques réfractaires contenait souvent des impuretés gênantes dans une telle étude, à savoir :

— l'azote, qui risque de se fixer sur le métal dès sa mise en liberté à haute température. Il y est présent comme nitrure de calcium ou comme gaz occlus ;

— les métaux alcalins (essentiellement sodium) qui risquent de modifier le mécanisme de la réaction ;

— la chaux qui peut se combiner à l'oxyde mis en jeu et former un sel de calcium plus stable parfois que ce dernier, ou qui peut simplement enrober l'hydrure et empêcher ainsi la diffusion nécessaire pour permettre la réaction qui se fait dans l'état solide.

Cette dernière impureté est inévitable par suite de la manipulation et du traitement mécanique à l'air de l'hydrure. Mais on peut en réduire considérablement la proportion.

Le calcium que nous avons utilisé était exempt d'éléments alcalins. Par contre, l'azote se trouvait en quantité non négligeable sous forme de nitrure de calcium sans doute, comme le révélait la forte odeur ammoniacale de ce calcium exposé à l'air humide. Cet azote sous ces deux formes ne pouvait être enlevé que par deux distillations sous haut vide. Dans la première, l'addition de cuivre en poudre au calcium permettait d'en enlever la majeure partie.

Le procédé de préparation de l'hydrure de calcium CaH_2 est bien connu : hydrogénation directe du calcium pur. Nous nous sommes inspiré des travaux de Rémy-Genneté (7) et de Johnson, W. C. Stubbs et Sidwell (8). Le problème à résoudre est uniquement technique, car nous avons utilisé un dispositif adapté à notre travail dans son ensemble.

L'appareil (fig. 1) comporte un tube à distillation du calcium où s'effectuera aussi l'hydrogénation. Ce tube est en réfractaire « Pythagoras ». On évite les raccords de caoutchouc, trop difficiles à dégazer. Ce tube est doublé d'un tube de fer de Suède et contient une nacelle en fer qui recevra le calcium. Dans ce tube, plonge un réfrigérant en verre dont l'extrémité fermée, arrondie, doit être bien recuite. Il est recouvert d'un tube de fer bien décapé et poli, cette précaution étant nécessaire pour bien détacher les culots d'hydrure et de calcium qui se déposent à son extrémité. Les risques de casse du réfrigérant en verre sont faibles — deux fois seulement en 4 ans — et ne causent aucun ennui lorsque le tube de fer qui l'entoure est assez long. Ce tube de verre peut d'ailleurs être remplacé par un tube de cuivre.

Les tubes de fer perdent leurs impuretés : azote, Fe_2O_3, etc., après trois à cinq opérations.

Les distillations sont effectuées sous une pression de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure et à 800°-810°. L'élévation de température est lente : 1 h. 30 à 2 heures pour atteindre 800°.

Après la seconde distillation, le tube est refroidi lentement sous vide et on effectue alors l'hydrogénation du culot de calcium qui n'a donc pas été en contact avec l'air.

Dans ces conditions, on peut observer le début d'hydrogénation superficielle, rapide, exothermique, dès la température ordinaire, phénomène signalé par Rémy-Genneté (7). C'est un indice de pureté du calcium.

L'hydrogène d'un tube d'acier est purifié par passage à travers une colonne de cuivre chauffée qui fixe l'oxygène puis de magnésium à 700°-750° qui fixe l'azote. L'hydrogène purifié est envoyé dans le réservoir R, le robinet A étant fermé. On relie le réservoir au tube à calcium jusqu'à ce que le vide soit à nouveau réalisé ; et ainsi de suite jusqu'à l'arrêt de l'absorption. Celle-ci est poussée jusqu'à la température de 500°.

Après refroidissement, le culot d'hydrure est détaché. Il est blanc un peu terne, bien cristallisé, et sa cassure est brillante. Il se conserve longtemps ainsi à l'air sec.

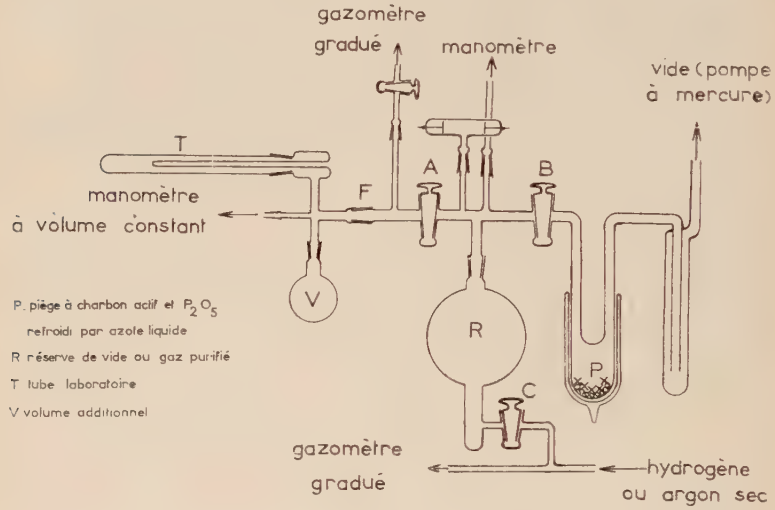


Fig. 1.

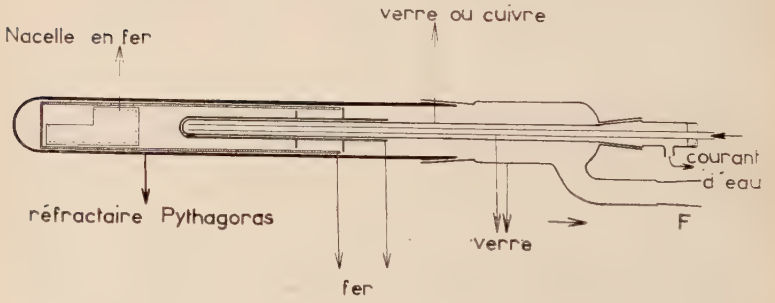


Fig. 2.

Son dosage est effectué par réaction sur l'aluminium comme on le verra par la suite.

Le tube à distillation est schématisé figure 2, l'ensemble de l'installation, figure 1.

CHAPITRE PREMIER

Réduction des oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par CaH_2.

Appareillage. — L'appareil utilisé est le même que celui qui a servi à préparer l'hydrure de calcium, à l'exception du tube laboratoire et de ses accessoires. Ici encore, un tube en réfractaire « Pythagoras », fermé à une extrémité, rodé à l'autre, gainé intérieurement par un tube de fer, sert à cet usage.

La gaine du couple thermoélectrique, qui plonge dans le tube, est aussi en « Pythagoras ». Elle est raccordée directement au verre par juxtaposition à chaud et la soudure est étanche. Cette gaine est protégée par un tube de fer.

Comme accessoires, on a placé un gazomètre gradué permettant d'introduire une quantité connue de gaz dans l'appareil ; un manomètre à mercure à réservoir mobile permet les lectures à volume constant. Un étalonnage préalable jusqu'à 1 000° permet la détermination de la masse de gaz contenue. Un réservoir V de volume convenablement choisi selon la quantité de CaH_2 mise en jeu permet d'utiliser le manomètre avec la meilleure précision.

Étude de la réduction de Nb_2O_5 par CaH_2. — On utilise de l'oxyde de niobium Nb_2O_5 spectrographiquement pur (1). On le calcine préalablement pour enlever les traces d'eau adsorbée. Il s'agit de la forme M — selon la désignation de Brauer (9) — identifiée par rayons X : c'est la variété usuelle de Nb_2O_5 calciné à 1 000°.

Le dosage de l'hydrure après manipulation, pesée, broyage et pastillage a montré qu'il contenait alors, en moyenne, 90 p. 100 de CaH_2 pur et 10 p. 100 de chaux environ, inévitable à la suite des opérations précédentes.

L'étude de la réduction ne peut être faite simplement en suivant le dégagement d'hydrogène selon le schéma :

$$(1) \qquad Nb_2O_5 + 5CaH_2 \rightarrow 5CaO + 2Nb + 5H_2.$$

En effet, de l'hydrogène peut être fixé par le niobium mis en liberté. La quantité d hydrogène fixé dépend de plusieurs variables :

— température et pression d'hydrogène, et cela d'une façon non reproductible comme il a été signalé (10) ;

(1) Ce produit nous a été gracieusement fourni par les Fabriques de Produits chimiques de Thann (Haut-Rhin) que nous prions de trouver ici l'expression de nos remerciements.

— quantité de niobium libéré qui ne peut être connue à l'avance lorsque la réaction n'est pas totale. Nous verrons en effet que cette réaction n'est pas la seule possible.

Cependant, le niobium ne peut fixer au maximum qu'un atome d'hydrogène par atome de niobium. Le dégagement d'hydrogène l'emporte donc sur sa fixation, — au moins quatre fois plus — d'autant plus que les températures élevées nécessaires à la réduction sont aussi celles où l'hydrure de niobium, alors instable, se décompose.

On peut donc suivre qualitativement le phénomène à l'aide du dégagement d'hydrogène. On a pu ainsi, au départ, déterminer la température à laquelle débute sensiblement la réaction et celle à laquelle elle se termine.

On peut aussi, après élévation de la température jusqu'à une valeur choisie, suivre le dégagement d'hydrogène à cette température.

Mode opératoire. — On pèse des quantités de produits telles que l'hydrure de calcium soit en net excès (par exemple 10 CaH_2 pour 1 Nb_2O_5) et en tenant compte que l'hydrure est à 90 p. 100 seulement à la fin des opérations de mise en train.

L'ensemble est broyé au mortier d'agate et soigneusement mélangé. On le place alors dans une nacelle de fer ou de céramique : les résultats sont identiques malgré une légère attaque de cette dernière. On tasse alors le mélange avec une spatule, ou bien on le comprime en pastilles sous des pressions qui varient de 1 000 à 19 000 kg/cm^2. Nous avons généralement adopté une valeur fixe pour laquelle les pastilles n'étaient jamais fragiles : 3 800 kg/cm^2.

Le produit placé dans le tube est chauffé à 420° sous une pression de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure : cette opération consiste à débarrasser l'hydrure des gaz adsorbés en grande quantité, surtout lorsque le mélange a été comprimé : essentiellement de l'hydrogène provenant de l'action de la vapeur d'eau atmosphérique sur l'hydrure pendant la préparation du mélange, mais aussi des quantités non négligeables d'azote.

Le dégazage est terminé si le vide se maintient lorsqu'on isole le tube de l'ensemble de pompage ; on verra en effet qu'aucune réaction ne se produit à cette température. On ferme alors le robinet A et on amène le tube à la température voulue. On ne peut donc amener rapidement le produit à cette température sans risque de rupture du tube sous l'effet du choc thermique. On règle le chauffage de façon que la température voulue soit atteinte en 30 minutes environ dans toutes les expériences.

Le réservoir du manomètre est remonté à chaque lecture de façon que le niveau du mercure affleure à un trait de repère.

Les résultats. — L'examen des courbes donnant la pression d'hydrogène en fonction de la température lue en même temps montre dans les deux cas — produit comprimé ou pulvérulent — que le dégagement d'hydrogène, d'abord très lent depuis 500°, s'intensifie au voisinage de 700°. Cependant on note une faible réaction au-dessous de 700° surtout avec le mélange comprimé.

On pourrait penser qu'il s'agit d'un début de décomposition de l'hydrure sous vide. Mais il ne devrait pas y avoir de différence dans les deux cas (fig. 3).

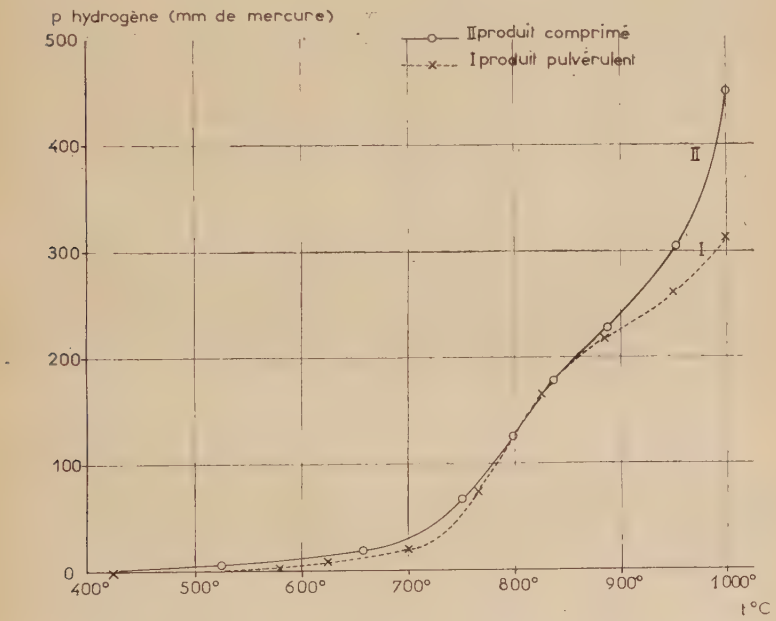


Fig. 3.

Le dégagement se ralentit dès 850° — la pente de la courbe diminue — pour reprendre vers 900°. Comme on opère avec un excès de CaH_2, cette augmentation du dégagement d'hydrogène est due à la pyrolyse de l'hydrure en excès. C'est en effet vers 900° que cette pyrolyse devient rapide.

On remarque, d'autre part, que de 750° à 850° où la vitesse de dégagement de l'hydrogène est maximum, la pente de la courbe est plus faible pour la courbe II (produit comprimé) que pour I (produit pulvérulent), ce qui serait le signe d'une réaction moins vive.

Étude quantitative de la réaction. — Nous avons remarqué que la réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 est tributaire de nombreux facteurs notamment :

— pression d'hydrogène pendant l'expérience,
— durée de chauffe,
— température,
— proportions respectives des corps Nb_2O_5, CaH_2,
— pression sous laquelle le mélange initial a été comprimé.

De multiples expériences ont été faites afin de préciser l'influence de ces facteurs.

La détermination quantitative du degré de réduction est faite comme suit :

Le produit final — poudre ou pastille — est effrité, puis lavé à l'acide chlorhydrique environ 2N pour enlever l'hydrure restant et la chaux formée. Aucune des phases niobium-oxygène, ni le niobium, ni sa phase hydrogénée ne sont attaqués dans ces conditions, même à l'ébullition.

On laisse décanter le résidu laissé par l'épuisement chlorhydrique. On filtre, on lave à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus de réaction acide à l'hélianthine. On lave à l'alcool et on sèche à l'étuve à 60°, puis sous vide en présence de P_2O_5.

En vue du dosage de l'oxygène, le produit est détaché du filtre, pesé puis calciné à l'air à 1 000°. On le transforme ainsi généralement en Nb_2O_5 blanc.

L'augmentation de masse ainsi obtenue correspond à l'oxygène enlevé par réduction. De la masse du produit, après calcination, on tire la masse de niobium contenue.

Un dosage au cupferron permet de vérifier ensuite le résultat trouvé, pour prévenir les cas où le produit contient de la chaux fixée.

On peut penser qu'une erreur peut se glisser en opérant ainsi. En effet, l'analyse radiocristallographique montre la présence de la phase hydrure du niobium dans le produit final.

Dans certaines expériences on a pu dissocier cet hydrure dès 600° sous vide poussé pendant 8 à 10 heures. Cette précaution n'a généralement pas été prise pour éviter qu'une réaction se poursuive. Mais la quantité d'hydrogène fixé est bien inférieure au maximum possible qui correspondrait à 2NbH pour 1 molécule de Nb_2O_5 au départ. Or l'oxydation de l'hydrure donnerait :

$$(2) \qquad \underset{188\ g}{2NbH} + 3O_2 \rightarrow \underset{266\ g}{Nb_2O_5} + H_2O \text{ (enlevée par calcination).}$$

La différence de masse observée est donc de 266-188 = 78 g au lieu de 80 g dans la calcination à l'air du métal. D'où une erreur relative de 2 p. 100 environ.

De plus, il faut tenir compte des faits suivants que nous examinerons plus loin :

— lorsque la réduction de l'oxyde est très poussée : température supérieure à 850°, la dissociation de l'hydrure est très avancée ; la quantité d'hydrogène fixé diminue vite quand la température augmente ;

— lorsque la réduction de l'oxyde est encore faible, le niobium libéré est en faible proportion, ainsi que, plus encore, l'hydrure formé. Les phases NbO_x (x inférieur à 2,5) dominent.

Pratiquement, l'erreur la plus importante ne dépasse jamais 0,5 p. 100 de la masse d'oxygène enlevé à la réduction, dans les conditions les plus défavorables. Cette erreur est de l'ordre des erreurs expérimentales et ne gêne en rien l'interprétation des phénomènes.

Le résultat est généralement donné par le rapport :

$$r = \frac{\text{nombre d'atomes-grammes d'oxygène restant}}{\text{nombre d'atomes-grammes de niobium}} .$$

Il s'agit évidemment d'un résultat global qui ne permet pas de dire quelles phases sont en présence dans le produit après réaction.

Étude radiocristallographique. — Cette méthode nous a permis d'identifier les différentes phases obtenues.

On utilise le montage Seeman-Bohling avec un tube Beaudoin équipé d'un monochromateur à cristal de quartz courbe et d'une chambre à focalisation. L'anticathode est en cuivre.

Ce montage est suffisant pour les identifications que nous avons dû faire en général, bien que l'on obtienne seulement les raies relatives à des distances de plans réticulaires supérieures à 1 Å. Mais par sa netteté et sa sensibilité il permet de détecter les phases présentes en faible quantité.

Influence de la pression d'hydrogène sur la réduction. — Nous avons pensé que la réduction par l'hydrure de calcium pouvait procéder par une décomposition préalable de cet hydrure, l'agent réducteur étant constitué par le calcium libéré, qui est alors à l'état divisé.

Il était donc normal de voir si la pression d'hydrogène jouait un rôle.

Nous avons fait des essais à des températures peu élevées où la réduction est peu avancée, puis pour des températures croissantes. Nous avons comparé les degrés de réduction obtenus à volume constant :

1) en présence de l'hydrogène dégagé pendant la réaction ;

2) en présence d'une quantité d'hydrogène connue, introduite avant la réaction, et de l'hydrogène dégagé pendant la réaction. Ces résultats

sont comparés à ceux obtenus en maintenant constamment dans l'appareil la très faible pression initiale — 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure.

Voici les résultats donnant les valeurs du rapport r.

TABLEAU I

Température	700°	750°	900°
Sous vide	1,33	0,87	0,20
Sous pression hydrogène dégagé	1,68	1,35 1,32	0,28
Sous pression hydrogène dégagé + 100 cm³	—	1,44	0,29

Les échantillons sont des pastilles comprimées sous 3,8 tonnes par centimètre carré : 10 molécules CaH_2 par molécule de Nb_2O_5, excès suffisant conformément à l'étude qui suit sur l'influence des proportions. Durée de la réaction à la température choisie : 90 minutes.

On voit donc que l'enlèvement de l'hydrogène à mesure de son dégagement donne une réduction beaucoup plus avancée, surtout à basse température. L'addition d'hydrogène à celui qui se dégage des échantillons ne fait pas varier beaucoup le degré de réduction. Cette influence est peu sensible à des températures de l'ordre de 900°.

On pourrait donc penser que la réduction est produite par le calcium libéré après décomposition de l'hydrure et non par l'hydrure directement. Or la pression de dissociation de l'hydrure est seulement de 32 mm de mercure à 815° (Rémy-Genneté). Si la réduction était tributaire de la décomposition préalable de l'hydrure de calcium, elle ne pourrait se produire ou du moins démarrer sous la pression d'hydrogène atteinte dans les expériences.

On peut penser cependant que l'équilibre :

$$(3) \qquad CaH_2 \rightleftarrows Ca + H_2$$

serait déplacé par fixation du calcium comme chaux à la suite de la réduction des phases oxygénées du niobium.

Il est donc difficile de se prononcer de façon absolue. Il est cependant probable que CaH_2 et le calcium libéré interviennent tous les deux.

Étude de la réaction en fonction de la durée de chauffe. — Les échantillons sont amenés progressivement à la température voulue. On s'arrange pour passer de 420° à la température choisie en un temps fixé

à 30 minutes. La durée de chauffe est donc ici le temps pendant lequel l'échantillon est maintenu à la température choisie pour l'étude ; la réaction a cependant lieu pendant l'élévation de température.

A la fin de l'expérience, le four porté par un berceau déplaçable latéralement est retiré ; la baisse de température est brutale et peut être considérée comme une trempe de l'échantillon. Ainsi la température s'abaisse de 900° à 500° en 3 minutes environ.

La réaction n'est pas instantanée comme le montre le tableau suivant (tableau II) relatif à $885° \pm 5°$.

TABLEAU II

Durée de chauffe.	0	15 min	30 min	60 min	90 min
Rapport atomique $\frac{\text{O rest.}}{\text{Nb}}$ . . .	0,92	0,48	0,37	0,35	0,35

La limite de réduction n'est atteinte en général qu'après 1 heure à 1 h 30, de chauffe, en un temps d'autant plus court que la température est plus élevée. On a pris pour toutes les expériences décrites dans les chapitres suivants la durée de chauffe de 90 minutes pour laquelle la limite de réduction est sûrement atteinte.

Étude de la réduction en fonction de la température. — Cette étude a été effectuée sur deux formes d'échantillons :

— l'un pulvérulent simplement tassé avec une spatule dans la nacelle ;

— l'autre sous forme de pastilles obtenues par compression à 3800 kg/cm².

On opère à volume constant sous la pression de l'hydrogène dégagé.

Des essais préalables ont mis en évidence l'influence de la pression sous laquelle la pastille a été agglomérée Les résultats sont rassemblés dans le tableau III (p. 960). On voit que la pression de pastillage n'a pratiquement aucune influence sauf vraisemblablement pour des valeurs inférieures à 1 000 kg/cm² les pastilles sont alors friables et difficiles à démouler. Les courbes de la figure 4 montrent bien une différence entre produit pulvérulent et pastilles.

Enfin nous avons comparé les résultats précédents à ceux obtenus dans le cas où l'on opère sous vide.

TABLEAU III

Valeurs du degré de réduction $\frac{\text{O rest.}}{\text{Nb}}$
pour diverses pressions de pastillage et températures de réaction.

Pression \ Température	700°	750°	800°	850°
1 000 kg/cm²	—	1,44	0,939	—
1 900 »	1,70	1,43	0,941	0,605
3 800 »	1,68	1,45	0,940	0,59
7 600 »	—	—	0,947	—
15 200 »	—	—	0,950	—

Les proportions utilisées sont : $10CaH_2$ pour $1Nb_2O_5$.
Durée de chauffe : 90 minutes.
Les résultats obtenus dans ces trois conditions de réaction sont représentés graphiquement figure 4.

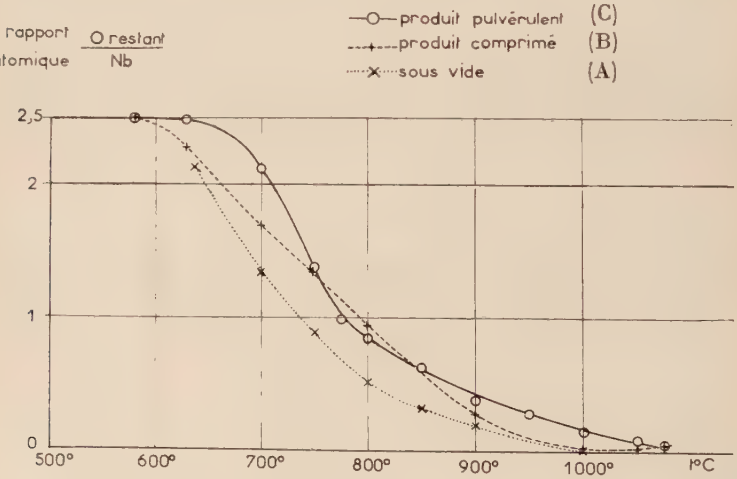


Fig. 4. — Réduction de Nb_2O_5 par CaH_2. Influence de la température.

Le graphique montre encore que les meilleures conditions de réduction sont réalisées lorsqu'on travaille sous vide. Le niobium obtenu est alors exempt d'hydrogène.

Les courbes A et C ont des allures comparables. Cependant, B et C ont des allures très différentes. Or, la seule différence réside dans

l'état de compression du mélange solide initial. La compression du produit en pastilles semble défavoriser la réduction pour des températures comprises entre 750° et 850°. On a pensé d'abord à la possibilité d'erreurs expérimentales (température mal définie notamment). Mais des mesures répétées ont confirmé les résultats. Si la température est inférieure à 750° la réduction est plus poussée pour B que pour C ; ce résultat est normal puisque le contact entre les réactifs solides est meilleur lorsque le produit est comprimé. De même si la température est supérieure à 850°. Entre 750° et 850°, on peut penser dès lors que des réactions secondaires ont lieu.

A 580°, sous toutes les conditions, le produit de réaction est déjà bleu noir, sans que cela se traduise par une perte notable de masse, c'est-à-dire d'oxygène. Cela n'est pas étonnant puisque l'oxyde Nb_2O_5 chauffé vers 750° sous pression de 10^{-4} mm de mercure perd déjà assez d'oxygène pour prendre cette couleur, sans perte notable de masse (11).

Les courbes de la figure 4 indiquent donc que la réaction débute à 580°-600°, mais elle ne se termine pas avant 1 000°, sous vide ou en présence d'hydrogène. La fin de la réduction, surtout, est difficile.

D'autre part, pour B et C — en présence d'hydrogène — on ne peut obtenir le niobium métallique qu'après chauffage à 1 000° sous pression de 10^{-4} mm pendant 1/2 heure à 1 heure.

Le métal est obtenu sous la forme d'une fine poudre grise.

Influence des proportions. — Dans les expériences précédentes, le rapport moléculaire CaH_2/Nb_2O_5 était pris égal à 10. Ce large excès a été reconnu nécessaire par des expériences préliminaires, pour arriver à une limite de réduction fixe.

Ici, des essais sont effectués pour des quantités croissantes de CaH_2 en utilisant toujours la même convention sur sa pureté. Certains sont faits sur du produit pulvérulent ou sur des produits comprimés sous 3 800 kg/cm².

Dans ce chapitre les résultats sont exprimés en grammes d'oxygène enlevé par réduction pour 100 g de produit restant, calciné après lavage à l'acide chlorhydrique dilué à 20 p. 100 et séchage.

En effet nous observons que le produit restant contient de la chaux à l'état combiné en quantité non négligeable, dans le cas où le réducteur est en défaut. Seul compte donc le rapport de la masse d'oxygène enlevé à celle du produit obtenu calciné ($Nb_2O_5 + xCaO$). Ce rapport est maximum lorsqu'il n'y a plus de chaux dans le résidu calciné donc dans le résidu lui-même, soit pour :

$$\frac{80 \times 100}{266} = 30{,}1 \text{ p. } 100.$$

Ces résultats sont représentés graphiquement sur les figures 5 et 6.

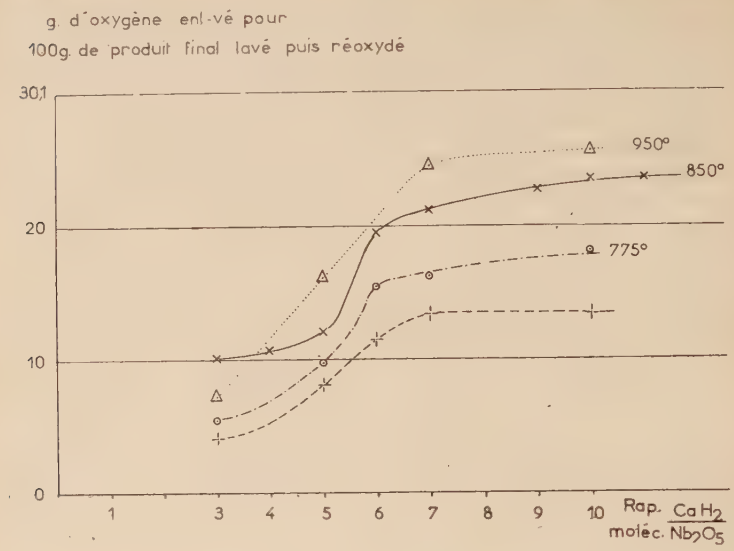


Fig. 5. — Réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 (produit pulvérulent). Variation des proportions.

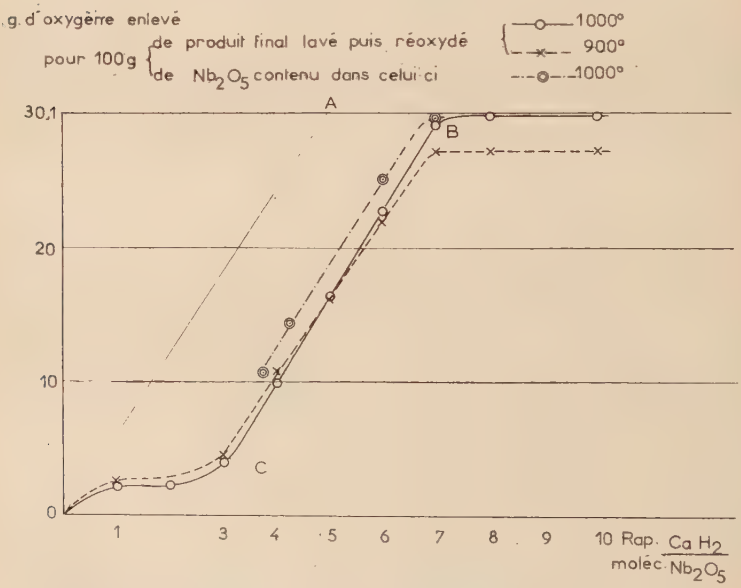


Fig. 6. — Réduction de Nb_2O_5 par CaH_2 (produit comprimé). Variation des proportions.

Dans le cas du produit pulvérulent, on voit sur les courbes obtenues que le rapport considéré varie beaucoup, même à basse température avec la composition du mélange réactionnel.

On peut dire, en gros, que ce rapport varie peu lorsque le rapport moléculaire des composants est voisin de 7, et pour les valeurs supérieures.

On constate d'autre part, une anomalie qui débute entre 850° et 900° : les deux courbes tracées pour 850° et 900° se coupent. Comme on ne peut envisager une diminution des possibilités de réduction à plus haute température, on doit donc penser que le produit résiduel après lavage a augmenté de masse, vraisemblablement par fixation de chaux.

L'examen des courbes obtenues pour des pastilles, précise que la réduction ne peut être totale que si le rapport moléculaire des composants est au moins égal à 7, et cela quelle que soit la température. On ne peut donc penser à une réaction réversible pour expliquer ce phénomène.

Lorsque $R = \frac{CaH_2}{Nb_2O_5} = 3$ la courbe présente un changement de pente et le rapport de réduction considéré ici reste faible si R est inférieur à 3. La courbe s'écarte nettement de la droite théorique OA. La partie BC est sensiblement parallèle à la droite OA : tout se passe comme si la réduction était retardée jusqu'à ce que $R = 3$.

L'écart avec la droite OA ne peut s'expliquer par la fixation de la chaux formée pendant la réaction puisque celle-ci se trouve, au début de la courbe en trop petite quantité. On a trouvé cependant, en calcinant le produit de réaction préalablement lavé à l'acide chlorhydrique dilué, que le produit contenait de la chaux combinée.

L'oxyde Nb_2O_5 a été dosé par séparation au cupferron.

On a aussi tracé sur le graphique la courbe de variation du rapport masse d'oxygène enlevé/masse de Nb_2O_5 du résidu calciné. Ce rapport représente le rapport de réduction effective. La courbe obtenue ne s'écarte que très peu de la courbe BC.

La proportion de chaux fixée est forte pour $3 < R < 4$.

On trouve respectivement pour R = 3,5-5-6, $m_{CaO}/m_{Nb_2O_5} = 0,29\text{-}0,19\text{-}0,113$.

En définitive, le rapport moléculaire R minimum nécessaire pour obtenir le niobium pur est 7. On emploie généralement 8 pour être sûr d'avoir la réaction totale avec enlèvement des dernières traces d'oxygène.

Compte tenu de cette étude, nous avons toujours pris pour plus de sécurité le rapport $R = 10$. Cette précaution est nécessaire surtout lorsque la réduction est faite sous vide : il y a alors distillation d'un peu de calcium. D'autre part il faut aussi prévenir la possibilité de réaction inverse, certes très faible, que nous avons mise en évidence par les rayons X.

Cette étude détermine les conditions chimiques qui permettent d'obtenir du niobium pur : chauffage du mélange Nb_2O_5, $8CaH_2$ à 1 000°, sous pression de 10^{-4} à 10^{-3} mm de mercure. Le niobium est obtenu sous forme d'une poudre cristalline grise.

Cette dernière courbe (fig. 6) ne permet pas de présumer du mécanisme de la réaction. On peut cependant penser que la réaction :

$$(1) \qquad Nb_2O_5 + 5CaH_2 \rightarrow 2Nb + 5CaO + 5H_2$$

n'est pas seule à se produire. Le mécanisme est complexe.

Pour essayer d'expliquer ce phénomène, nous avons fait une analyse radiocristallographique des produits obtenus.

Étude radiocristallographique des produits obtenus. — 1) **Réaction de Nb_2O_5 avec des quantités croissantes de CaH_2.** — Cinq séries d'expériences sont faites pour des mélanges formés respectivement de 1, 2, 3, 4 et 5 molécules CaH_2 pour 1 molécule de Nb_2O_5.

Nb_2O_5, CaH_2. — Les produits obtenus contiennent un grand nombre de phases dont certaines ont pu être identifiées. La phase qui donne les raies les plus intenses, donc celle qui domine, est la phase NbO_2 identifiée avec le produit obtenu par Brauer (9), Kubaschewski (12) et P. Sue (13) dans la réduction de Nb_2O_5 par l'hydrogène à 1 000°. Les autres phases donnent des raies faibles, notamment NbO, identifiée d'après le travail de Brauer : réduction de Nb_2O_5 par l'hydrogène ou le niobium à 1 700°.

En outre, on trouve de petites quantités d'un niobate de calcium, identifié avec les raies données par le produit de la réaction $Nb_2O_5 + CaO$ à 1 200°.

Enfin une phase que nous désignons par X, très faible ; puis une autre encore, non identifiée, dont les raies disparaissent rapidement lorsque la proportion de CaH_2 augmente.

Nb_2O_5, $2CaH_2$. — Les mêmes raies se retrouvent, mais celles des phases NbO et X sont nettement plus intenses.

Nb_2O_5, $3CaH_2$. — On trouve relativement moins de phase NbO_2. NbO et surtout la phase X apparaissent comme les plus intenses.

Le niobate n'existe plus qu'à l'état de traces : son unique raie forte apparaît ici très faible. Apparition faible de la phase hydrure du niobium.

Nb_2O_5, $4CaH_2$. — Les raies les plus intenses sont celles du niobium métal, de sa phase hydrure et de la phase X dont les intensités sont comparables. Les phases NbO et NbO_2 sont encore présentes.

Nb_2O_5, $5CaH_2$ et au-delà. — Les raies de Nb et NbH dominent nettement. Celles de NbO, NbO_2 et de la phase X disparaissent simultanément, cette dernière persistant jusqu'aux proportions relatives à la réduction totale.

Nous voyons donc que la réduction donne lieu à plusieurs réactions. Le changement de pente de la courbe qui donne le rapport de réduction en fonction des proportions (fig. 6) observé pour $R = 3$ correspond à l'apparition du niobium libre dans les produits de réaction.

Lorsque $R = 7$, la réaction est pratiquement terminée : il ne reste que des traces de la phase X. Celle-ci semble jouer dans la réduction un rôle important.

2) **Interprétation.** — Puisque, à 1 000°, en présence d'un grand excès d'hydrure de calcium, on obtient le niobium pur, les phases NbO et NbO_2 se forment vraisemblablement par des réactions secondaires dans lesquelles le niobium intervient. En effet, on ne trouve pas, à 1 000°, de traces du pentoxyde de départ.

La réaction :

$$2Nb_2O_5 + Nb \rightarrow 5NbO_2 \quad (4)$$

a donc lieu.

Elle a été réalisée à diverses températures pour une chauffe de 1 heure.

Les diagrammes de rayons X montrent que la réaction débute avant 700° : à cette température, on trouve déjà les phases NbO_2 et NbO (faible) en présence de Nb_2O_5 et Nb (faible).

A 800°, la phase NbO_2 se détache nettement en présence de NbO, — toujours faible —, Nb_2O_5 et niobium —, très faible.

Le phénomène est encore plus accentué à 900°, mais à 1 000°. les phases NbO, Nb_2O_5 et Nb disparaissent complètement en 1 heure de chauffe.

La réaction (4) est donc totale en 1 heure à 1 000°.

Mais l'apparition à basse température de la phase NbO fait penser à la réaction :

$$Nb + NbO_2 \rightarrow 2NbO \quad (5)$$

ou à la réaction directe :

$$3Nb + Nb_2O_5 \rightarrow 5NbO. \quad (6)$$

Mais un mélange de niobium et de pentoxyde dans ces proportions chauffé à 1 000° pendant 1 heure donne NbO_2 et NbO. Du niobium reste libre dans le produit. Les réactions (5) et (6) ne seraient donc pas totales dans ces conditions.

Pour le confirmer, on a fait un essai à 1 200°, pendant 2 heures. Le produit noir devient gris. Le diagramme de rayons X montre que la phase NbO apparaît cette fois la plus forte. Il subsiste encore la phase NbO_2 et il reste du niobium en petite quantité. Mais la phase Nb_2O_5

n'apparaît pas, ce qui montre que la réaction (5) se produit après la réaction (4) et exclut la réaction (6).

A 1 400°, toute trace de niobium a disparu pour une durée de chauffe de 2 heures. Le fait qu'il reste NbO_2 peut s'expliquer par une oxydation superficielle du même produit qui a servi dans toutes ces manipulations : la surface de la pastille présentait en effet une couleur différente de celle de l'intérieur.

En définitive, la phase NbO est stable à haute température mais sa formation est lente. On est donc en présence de deux réactions (4) et (5), cette dernière étant très lente par rapport à la première. Puisque la phase NbO ne subsiste plus lorsque l'on réalise la réaction (4) à 1 000°, alors qu'elle est encore présente aux températures inférieures, le bioxyde doit aussi se former par la réaction :

(7) $$NbO + Nb_2O_5 \rightarrow 3NbO_2.$$

Les différentes phases rencontrées dans cette étude sont rassemblées dans le tableau V (p. 967). Les diagrammes de rayons X relatifs aux produits des réactions étudiées ci-dessus sont représentés dans la planche I.

3) **Étude en fonction de la température.** — Dès que la température atteint 800° à 820°, les phases oxygénées sont mal cristallisées et parfois ne ressortent pas sur les clichés de rayons X. Le tableau suivant montre les phases en présence pour les températures de 630°, 800°, 950°.

Tableau IV

Température	Phases en présence après lavage à HCl 20 p. 100				
630°	—	—	NbO_2 (F)	—	Nb_2O_5 (m—F)
800°	NbH (F)	Nb (f)	NbO_2 (f)	NbO (tf)	—
950°	NbH (m)	Nb (TF)	—	—	—

Les résultats précédents sont confirmés : la phase NbO_2 se fait déjà très facilement à 630° ; l'absence de niobium à cette température le prouve. La phase X ne fait pas ici son apparition. Ainsi la différence entre les courbes B et C de l'étude chimique peut s'expliquer par le fait que les réactions secondaires précédentes entre solides sont favorisées par la compression du produit.

TABLEAU V

Phases en présence dans la réaction de Nb_2O_5 *avec* CaH_2 *en proportions diverses.*

Rapport moléculaire $\frac{CaH_2}{Nb_2O_5}$	Phases en présence après lavage à HCl 20 p. 100					Couleur
1	—	NbO_2 (F)	NbO (tf)	X (tf)	niobate (tf)	gris clair
2	—	NbO_2 (mF)	NbO (f+)	X (m)	niobate (ttf)	gris
3	NbH (f)	NbO_2 (f+)	NbO (m)	X (m+)	—	gris foncé
4	Nb (F) NbH (F)	NbO_2 (f)	NbO (f+)	X (F)	—	noir
5	Nb (TF) NbH (F)	NbO_2 (f)	NbO (tf)	X (f)	—	gris
6	Nb (TF) NbH (F)	NbO_2 (tf)	—	X (tf)	—	gris
7	Nb (TF) NbH (m)	—	—	X traces	—	gris clair

Remarque. — La phase X n'est pas identifiée, parce que l'on n'a pu l'obtenir à l'état pur. A son système de raies sont liées d'autres raies dont l'intensité et parfois la position varient sensiblement.

CHAPITRE II

Réduction du pentoxyde de tantale par CaH_2.

Observations générales. — L'appareillage, le mode opératoire et les procédés d'analyse sont identiques à ceux de la précédente étude.

Toutefois, en ce qui concerne l'analyse, on a toujours fait suivre la calcination — qui donne la quantité d'oxygène enlevée par réduction — d'un dosage au cupferron et aussi aux tannins. En effet, la séparation de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 et de la chaux peut se faire sans trop de manipulations ni de reprécipitations avec le tannin : le précipité est jaune (14). Le précipité au cupferron se rassemble moins bien qu'avec l'oxyde de niobium. L'attaque au bisulfate est également plus difficile dans le cas du pentoxyde de tantale.

Dans cette étude, nous suivons pas à pas les mêmes divisions que précédemment.

Courbes donnant la pression d'hydrogène dégagé en fonction de la température. — Ces courbes ne donnent aussi que des indications qualitatives puisque, à la réaction de réduction :

$$(8) \qquad Ta_2O_5 + 5CaH_2 \rightarrow 5CaO + 2Ta + 5H_2,$$

se superpose la formation de l'hydrure de tantale dans les mêmes conditions que celui de niobium : instable à haute température, formation rapide entre 400° et 600°.

On a tracé sur le même graphique (fig. 7) les courbes donnant la

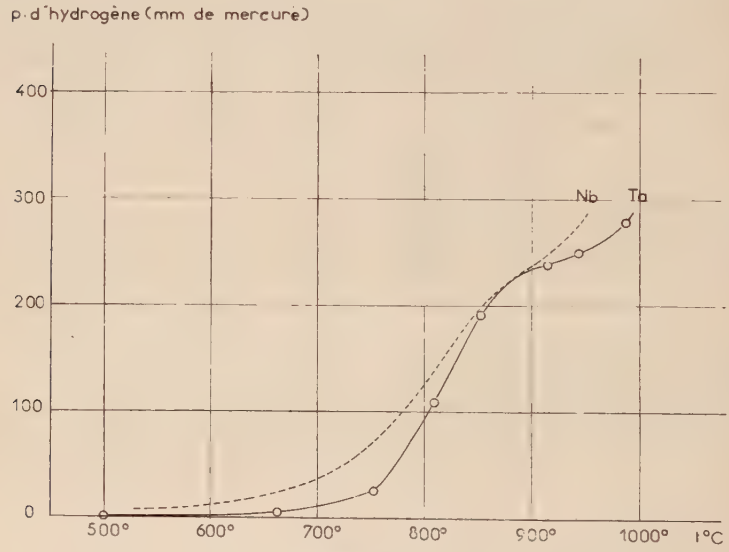


Fig. 7.

pression d'hydrogène, pour du produit comprimé en pastilles avec Ta_2O_5 et Nb_2O_5. Les résultats sont exprimés pour des mélanges contenant la même quantité de CaH_2 et les mêmes proportions des constituants.

On voit que le dégagement d'hydrogène — donc la réduction — commence pour une température plus élevée avec le tantale : 650° environ, au lieu de 600°. Mais la réaction s'accélère plus vite avec le tantale. En effet, la pente de la courbe devient plus abrupte dans la réduction de Ta_2O_5, pour les températures moyennes. Dès 800°, la pente diminue fortement pour augmenter de nouveau vers 900° où la décomposition de l'hydrure de calcium devient prépondérante.

On peut dès lors penser que la réaction globale est plus rapide que pour Nb_2O_5 dès qu'elle est commencée. En outre, il est possible que la

formation de la phase hydrure du tantale qui a vraisemblablement lieu est beaucoup plus lente que pour le niobium. Mais ce dernier phénomène n'est pas prépondérant. Comme nous l'avons vu, la réduction de Nb_2O_5 est très complexe. Il est possible que celle de Ta_2O_5, le soit moins, ce qui donnerait un phénomène apparent plus rapide.

Étude de la réduction en fonction de la température. — Dans cette étude, les mélanges choisis ont la composition : Ta_2O_5, $10CaH_2$.

1) On a vérifié que la limite de réaction est rapidement atteinte avec Ta_2O_5 comme avec Nb_2O_5 et au bout d'un temps comparable. Ainsi, si l'on mesure sur le produit de réduction lavé à l'acide chlorhydrique dilué, l'augmentation de masse par calcination à l'air ΔM, et la masse totale du produit calciné, on trouve pour le rapport $\Delta M/M$ exprimé en grammes p. 100 :

Tableau VI

Durée de chauffe (min) / Température	30	60	90
800°	12,9	13,4	13,4
900°	15,4	15,6	15,7
1 000°	17,3	17,3	17,3

2) On a, à nouveau, comparé les courbes donnant le rapport atomique (oxygène restant/tantale) en fonction de la température :

— lorsqu'on opère avec du produit pulvérulent ;

— ou avec du produit comprimé sous une pression de 3,8 tonnes/cm².

Dans ces opérations, le produit se trouve en présence de l'hydrogène dégagé dont la pression croît.

L'ensemble des courbes qui en résultent est d'allure assez différente de celles construites pour Nb_2O_5. Alors que pour ce dernier le pressage en pastilles favorise des réactions qui retardent la réduction à l'état de niobium métal, avec Ta_2O_5 le fait d'opérer avec des pastilles favorise toujours la réduction en métal.

D'autre part, la réaction commence ici à température légèrement plus élevée : 660° au lieu de 600° ; ce fait avait déjà été observé pour le dégagement d'hydrogène (fig. 7). Le démarrage de la réaction est très nettement marqué ; il est rapide. Dès 800°, on atteint la composition $TaO_{0,92}$ avec le produit pulvérulent et $TaO_{0,65}$ avec les pastilles. Mais l'enlèvement des dernières traces d'oxygène nécessite une température légèrement plus élevée que pour Nb_2O_5 : 1 060° au lieu de 1 000°.

Par suite de la fixation d'hydrogène au refroidissement, il est aussi

nécessaire de dégazer le produit lavé à l'acide chlorhydrique dilué, à 1 000°-1 050° sous une pression de 10^{-4} à 10^{-3} mm de mercure.

Remarque — Il est arrivé que la réduction totale n'ait pu être réalisée à 1 050° dans certaines opérations : on arrivait à peine à un rapport de réduction de 0,06 à 0,01. Ces dernières traces d'oxygène peuvent être enlevées par un nouveau traitement à 1 050° avec de l'hydrure de calcium en quantité largement suffisante (environ $1CaH_2$ par atome de tantale). Il est possible que cela soit dû à une hétérogénéité du mélange.

De toute façon, on constate que le taux d'oxygène restant augmente légèrement de 1 050° à 1 100° même avec les proportions choisies de $10CaH_2$ pour $1Ta_2O_5$. C'est que, comme on le verra par la suite, le tantale formé tend à réduire la chaux aux températures élevées.

Avec le mélange pulvérulent, les traces d'oxygène ne peuvent être enlevées avant 1 100°.

On a donc intérêt, dans la préparation du tantale par ce procédé, à ne pas dépasser la température de 1 075°.

Les résultats précédents sont représentés graphiquement sur la figure 8. On a cherché à tracer aussi la courbe donnant le rapport ato-

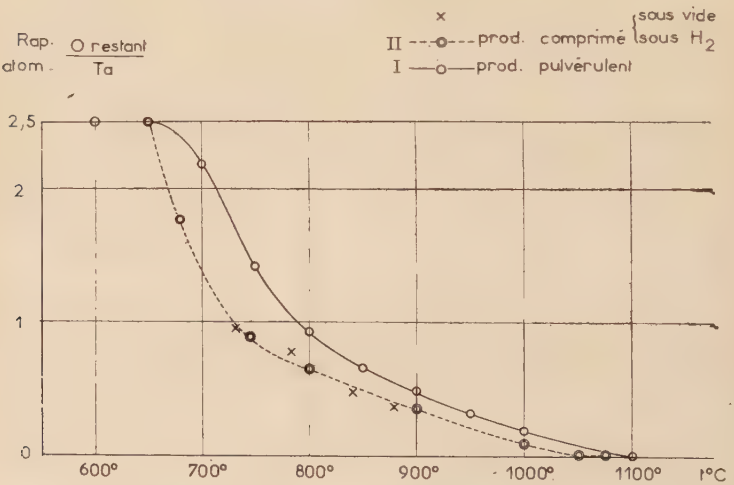


Fig. 8. — Réduction de Ta_2O_5 par CaH_2. Influence de la température.

mique O restant/Ta en fonction de la température lorsque l'on maintient le vide au-dessus de la pastille.

Les points correspondants portés sur le graphique ne s'écartent guère de la courbe II.

La vitesse de réduction n'est donc pas influencée par la pression d'hydrogène alors que c'était le cas pour Nb_2O_5.

Étude de la réduction en fonction des proportions respectives de Ta_2O_5 et de CaH_2. — Dans les séries d'expériences réalisées nous avons choisi celles relatives aux conditions suivantes :

— température 1 050°, produit comprimé ;

— température 850°, produit pulvérulent.

La durée de chauffe est toujours de 90 minutes.

Comme pour Nb_2O_5, on exprime ici les résultats par le rapport : masse d'oxygène enlevé pour 100 g du produit de réduction lavé puis

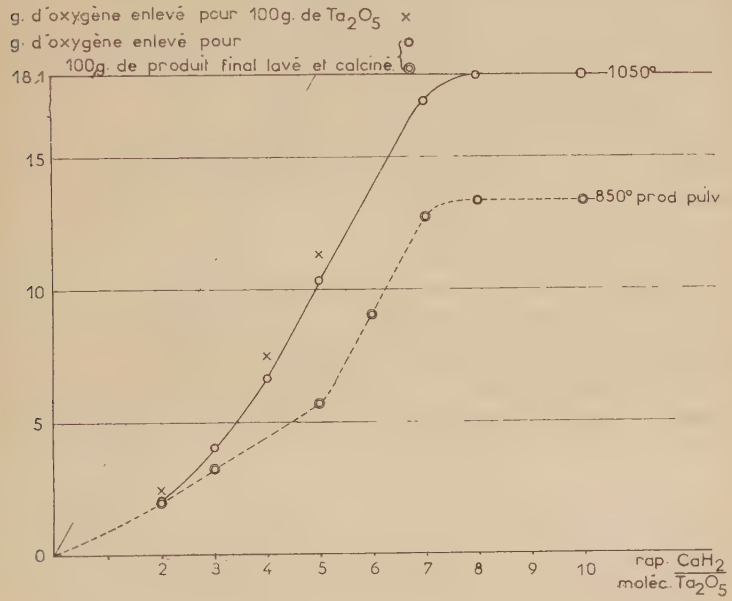


Fig. 9. — Réduction de Ta_2O_5 par CaH_2. Variation des proportions.

calciné. On porte aussi sur le même tableau le rapport : masse d'oxygène enlevé pour 100 g d'oxyde Ta_2O_5 contenu dans le produit de calcination précédent. Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure 9.

On note que la proportion de CaH_2 nécessaire pour que la réduction soit totale est telle que le rapport moléculaire CaH_2/Ta_2O_5 doit égaler 8 comme pour l'oxyde de niobium. De même, lorsque ce rapport est égal à 7, la réaction est presque terminée à 1 050°. Et quelles que soient les conditions de température et de préparation du mélange réactionnel — comprimé ou non — la limite de réduction n'est atteinte que pour cette même valeur du rapport CaH_2/Ta_2O_5.

L'analyse chimique montre que le produit de réduction contient de

la chaux fixée sous forme d'un corps insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Les conditions de réduction des pentoxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 sont donc les mêmes quant à l'excès d'hydrure de calcium à employer.

En définitive, l'obtention du tantale métallique par réduction de l'oxyde par CaH_2 se fait dans les conditions :

— produit initial comprimé en pastilles ;

— température 1 050° à 1 075° ;

— proportions $8CaH_2$ pour $1Ta_2O_5$.

Un vide de 10^{-4} mm de mercure empêche la formation de la phase hydrure du tantale.

Le tantale obtenu est une poudre microcristalline grise analogue au niobium obtenu par la même réaction.

Les courbes de la figure 9 font penser comme dans le cas du niobium que la réduction ne peut s'expliquer par l'existence de la seule réaction :

$$Ta_2O_5 + 5CaH_2 \rightarrow 5CaO + 2Ta + 5H_2.$$

La nécessité d'utiliser pour les deux oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 le même excès d'hydrure suggère que la même réaction secondaire intervient dans les deux cas. Une étude radiocristallographique a été faite à ce sujet dans un but comparatif.

Étude radiocristallographique de la réduction de Ta_2O_5 par CaH_2. — Cette étude porte sur les expériences faites avec diverses compositions du mélange initial.

Notons que l'oxyde Ta_2O_5 utilisé n'a pas la même forme cristalline que l'oxyde Nb_2O_5 précédemment utilisé.

En effet, l'oxyde de tantale ne présente qu'une forme cristalline seulement (15), isomorphe de la forme de Nb_2O_5 stable à basse température.

1° **Plusieurs mélanges sont étudiés.** — Bien que les réactions aient lieu à plus haute température qu'avec le niobium, les corps obtenus apparaissent souvent mal cristallisés. C'est notamment le cas de la phase du tantale métal tant que la réduction totale n'est pas réalisée ; il est possible que le tantale contienne des traces d'oxygène dissous dans le réseau, ou à la surface des grains (16), ou bien encore de l'hydrogène dissous, le réseau restant celui du tantale métal.

D'autre part, le produit final est un mélange complexe lorsque le rapport moléculaire CaH_2/Ta_2O_5 est inférieur à 3.

Une difficulté s'élevait encore du fait que les oxydes inférieurs du tantale sont toujours mal connus. Dans cette étude nous avons souvent eu recours à une comparaison avec le niobium. En nous inspirant du travail de Magneli et Lagergreen (17) nous avons calculé les systèmes

de distances interréticulaires correspondantes aux phases supposées TaO_2 et TaO (systèmes du type rutile et NaCl avec des lacunes). Dans ce travail, TaO_2 est préparé pur par oxydation de TaC sous courant d'ammoniac à 1 100°. Quant à TaO, également préparé par oxydation ménagée, il n'a pu être obtenu pur.

Dans notre travail, nous n'avons pas trouvé de phase dont le diagramme de rayons X coïncide avec les diagrammes attribués par Magneli et Lagergreen à TaO_2 et TaO.

Un essai effectué à 1 050° sur le mélange $Ta + 2Ta_2O_5$ montre que la phase TaO_2 ne se forme pas dans ces conditions, contrairement à NbO_2.

Les essais effectués par Magneli se confirment donc.

Cela montre aussi, puisque la phase TaO_2 est absente dans la réduction du pentoxyde, que la phase NbO_2 se formait bien dans la réduction de Nb_2O_5 après la mise en liberté directe du niobium à partir de cet oxyde. Il en serait de même de la formation de TaO assujettie à celle de TaO_2.

L'étude des réactions effectuées avec différents mélanges a montré par les variations d'intensité des raies, plusieurs phases dont les diagrammes n'ont pu être trouvés dans la bibliographie. Elles ont dû être désignées ici par une lettre : des essais de préparation et de séparation chimiques à partir de CaO, Ta, Ta_2O_5 ont en grande partie échoué. Les résultats sont les suivants :

Ta_2O_5, CaH_2. — La phase Ta_2O_5 a déjà disparu. Le tantale n'apparaît pas. Deux phases principales sont distinguées :

— l'une dont les raies nombreuses sont généralement faibles sauf une seule et qui possède des raies pour lesquelles d mesuré est très grand. Il s'agit vraisemblablement d'un tantalate Ta_2O_5, xCaO ;

— l'autre A non identifiée.

Ta_2O_5, $2CaH_2$. — Le tantale est toujours absent. On retrouve :

le tantalate ;

la phase A.

Il apparaît sans ambiguïté une phase isomorphe de la phase appelée X dans l'étude analogue faite avec le niobium. Ses raies ont, à très peu près, la même position que celles de la phase X précédente. Nous la désignerons conventionnellement par la lettre Y. On s'aperçoit d'ailleurs qu'elle devait sans doute exister en très faible quantité dans le produit de la précédente réaction.

Ta_2O_5, $3CaH_2$ et $4CaH_2$. — Apparition, puis renforcement des raies du tantale hydrogéné.

La phase A tend à disparaître.

Renforcement des raies de la phase Y.

Le tantalate n'existe plus qu'à l'état de traces.

Les deux phases A et Y vues sur le même cliché présentent des systèmes de raies analogues.

Ta_2O_5, $5CaH_2$. — Les raies du tantale sont ici de larges bandes nettement déplacées qui dénotent la formation d'une phase hydrure mal cristallisée. Il s'agit encore ici de la dilatation de la maille de l'hydrure. Ainsi les deux phases Ta et TaH ne sont presque pas distinctes. A l'exception de quelques raies faibles la phase qui reste est la phase Y.

Ta_2O_5, $6CaH_2$. — La phase TaH apparaît mieux cristallisée, exempte de la phase Ta métal.

La phase Y apparaît faiblement.

2° **Influence de la température**. — Les proportions utilisées sont $CaH_2/Ta_2O_5 = 10/1$.

Les constituants du mélange final insolubles dans HCl dilué sont mal cristallisés surtout à basse température. La réaction étant effectuée en présence d'hydrogène, le tantale se trouve dans sa phase hydrure jusqu'à 900°. Les diagrammes de rayons X montrent que :

— dès que la réaction débute, du tantale est libéré par réduction et fixe de l'hydrogène fortement dès 680° ;

— les autres phases apparaissent toujours faiblement par rapport à TaH :

à 680° Ta_2O_5 ;

à 730° la phase Y apparaît, nettement accompagnée de tantalate dont la raie forte est ici très faible. Très faiblement aussi la phase A ;

à 800° la phase Y est encore accompagnée de la phase A (faible).

Ces résultats confirment que la phase TaO_2 ne se forme pas. Quant à TaO le système de raies trouvé par Magneli est différent de celui trouvé pour notre phase A. On ne peut identifier cette phase avec TaO, qui ne se forme donc pas.

Le tableau suivant (tableau VII) résume les résultats relatifs aux expériences de réduction avec variation des proportions de Ta_2O_5 et CaH_2.

Tableau VII

Rapport moléculaire : $\frac{CaH_2}{Ta_2O_5}$	Phases en présence après lavage à HCl 20 p. 100			
1	—	Tantalate (TF)	—	A (F)
2	—	Tantalate (f+)	Y (f+)	A (f+)
4	TaH_x $x < 0{,}2$	—	Y (m)	A (f)
5	$TaH_{x'}$ $x' > 0{,}6$	—	Y (m — F)	—
6	$TaH_{x'}$ $x' > 0{,}6$	—	Y (f)	—

Essai d'interprétation des phénomènes. — L'hydrure de calcium réduit donc Ta_2O_5 dès 650° avec formation directe puis hydrogénation de ce tantale. Dans les clichés de rayons X précédents, le tantale n'apparaît que dans un état plus ou moins hydrogéné. D'après Brauer (10) la maille du tantale métal se dilate jusqu'à $TaH_{0,22}$ et la phase hydrure apparaît déjà seule dès $TaH_{0,6}$. Quoi qu'il en soit, le tantale métal ne pourra être obtenu qu'après déshydrogénation sous vide à 1 050°.

La chaux formée tend également à se combiner à l'oxyde de tantale restant pour donner un tantalate. La formation de celui-ci est facilitée par la présence de chaux dans l'hydrure de calcium. Le tantalate intervient vraisemblablement dans la réduction en donnant des phases intermédiaires qui contiennent de la chaux. Parmi celles-ci on a pu en distinguer deux, désignées par A et Y. La phase A disparaissant plus tôt serait donc plus oxygénée que la phase Y ; celle-ci est isomorphe de la phase X trouvée avec Nb. Elle a été décelée, de plus, dans les produits de réduction de la chaux par le tantale à 1 200° sous pression de 10^{-4} mm de mercure.

Comparaison des réductions de Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par CaH_2. — 1° **Les analogies.** — Nous avons vu que les conditions de ces réductions sont analogues quant aux proportions à utiliser et très voisines quant à la température.

En ce qui concerne le mécanisme, la réaction principale est la mise en liberté du métal à partir du pentoxyde sans passage par une phase oxygénée intermédiaire.

D'autre part, il y a possibilité de réaction de la chaux formée avec l'oxyde restant dans les deux cas. Les systèmes Nb_2O_5 — CaO et Ta_2O_5 — CaO étant mal connus au point de vue cristallographique, nous avons simplement vérifié cette possibilité par identification avec le produit de la réaction entre CaO et les pentoxydes à la température de la réduction totale.

Nous avons mis en évidence l'intervention d'une phase appelée X avec Nb et Y avec Ta ; les phases X et Y ont des systèmes de distances interréticulaires quasi identiques. Elles interviennent toujours jusqu'à la fin de la réduction et il semble donc que c'est sous cette forme que se rassemble le résidu non réduit. X et Y sont insolubles dans HCl dilué ; elles contiennent de la chaux fixée. On a pu obtenir notamment la phase X impure par action de la chaux sur NbO_2 à 1 000°. Il semble cependant qu'elle ne se produise pas par une réaction de ce genre puisqu'il apparaît dans les mêmes conditions une phase isomorphe dans la réduction de Ta_2O_5, alors qu'il ne peut se former de TaO_2. Il faudrait donc supposer, *a priori*, qu'elle constitue une étape de la réduction du tantalate — du niobate dans l'autre cas — puisque ce dernier disparaît rapidement.

Enfin, Nb et Ta possèdent la propriété de réduire la chaux CaO dès 1 100° avec formation de la phase X ou Y respectivement.

2° Les différences. — Notons toutefois que le niobate apparaît en plus faible quantité que le tantalate dans les mêmes conditions de réaction.

En effet, avec le niobium seulement, les réactions :

$$2Nb_2O_5 + Nb \rightarrow 5NbO_2$$
$$NbO_2 + Nb \rightarrow 2NbO$$

sont possibles dans les domaines de température utilisés. Donc, une partie du pentoxyde de niobium est captée par ces réactions au détriment de la formation de niobate.

Enfin, la phase appelée A dans la réduction de Ta_2O_5 n'a pas été trouvée avec Nb_2O_5.

Dans le cas de Nb_2O_5, il y a aussi possibilité de réduction de Nb_2O_5 en NbO_2 par l'hydrogène libéré. Notons que cela ne peut être la principale source de NbO_2 qui se forme en aussi grande quantité lorsqu'on opère sous haut vide. Cette réduction par l'hydrogène donne de l'eau qui doit réagir sur CaH_2 présent avec dégagement d'hydrogène en quantité égale à celle de départ. De toute façon, une nacelle de P_2O_5 placée dans une partie froide du tube à réaction n'augmente pas de masse. Donc, si la réduction par l'hydrogène a lieu, elle ne peut être décelée. Mais on peut penser qu'elle serait l'une des raisons de l'allure différente des courbes de réduction de Nb_2O_5 en fonction de la température (fig. 4) quand on travaille sous pression d'hydrogène ou sous vide. En effet, il n'y a pas d'écart pour les courbes identiques tracées pour Ta_2O_5 ; on sait que l'hydrogène ne réduit pas Ta_2O_5 même à 1 200°.

CHAPITRE III

Préparation du binaire Al_2Ca.

Ce binaire peut se préparer directement à partir de ses éléments. Mais sa préparation à l'état pur présente des difficultés : le calcium doit être divisé — poudre ou limaille — et pur. Il est préférable d'utiliser une méthode indirecte. L'hydrure de calcium pur préparé précédemment nous en fournit le moyen par deux manières :

— action de l'hydrure de calcium sur l'aluminium en poudre. Cet hydrure peut être broyé facilement, ce qui est un avantage ;

— réduction de l'alumine par l'hydrure de calcium : réaction qui entre dans le cadre de l'étude des réductions par CaH_2.

Planche I

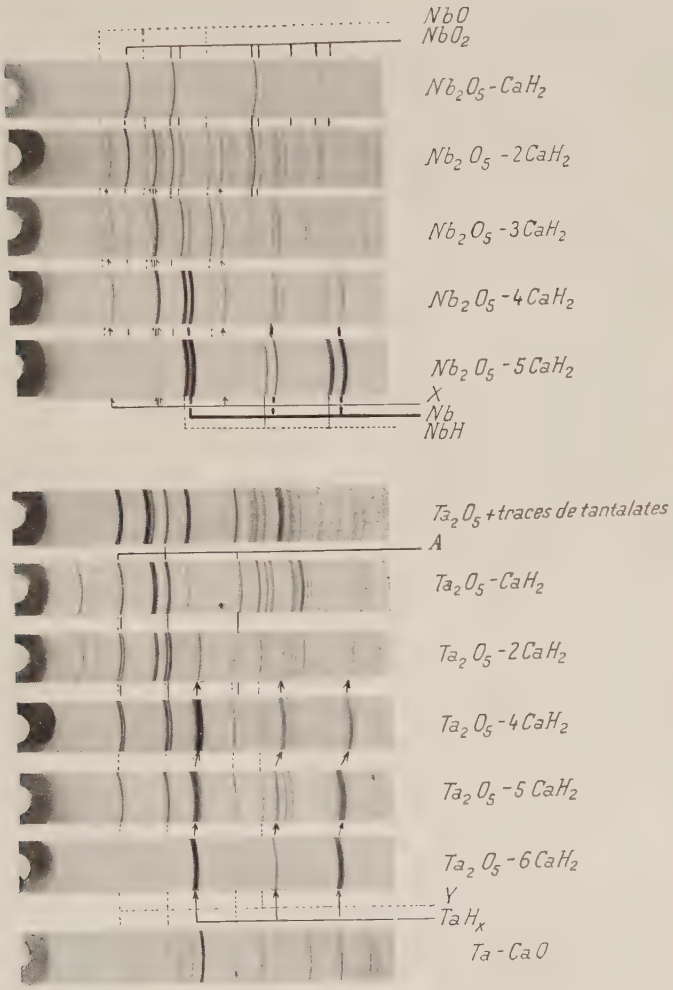


Fig. 1.

Planche I *(suite)*

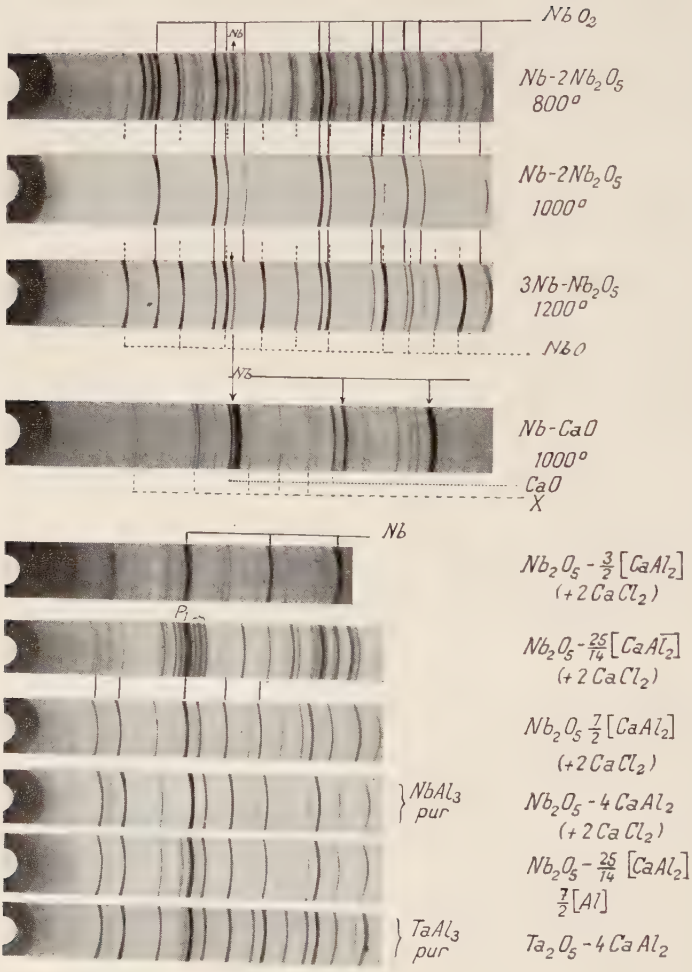


Fig 2.

Réaction de l'aluminium avec CaH_2. — On opère avec un mélange comprimé sous 1 à 2 tonnes/cm². La réaction peut être suivie par la pression d'hydrogène dégagé, puisque cet hydrogène n'est pas absorbé ici par les corps en présence sauf le calcium. On prend alors un excès de CaH_2.

1) La courbe donnant la pression d'hydrogène dégagé en fonction de la température montre que la réaction débute pratiquement à 650°, donc environ à la température de fusion de l'aluminium. Il semble donc que la fusion de l'aluminium la provoque.

L'élévation de température — sensiblement proportionnelle au temps — montre que la vitesse devient très grande dès 770° alors qu'elle évolue peu entre 650° et 770°.

2) La courbe donnant la pression d'hydrogène en fonction de la durée de chauffe est tracée. L'origine des temps est prise au moment où la température d'étude est atteinte.

Les deux résultats précédents sont représentés graphiquement sur les figures 10 et 11.

3) La pastille est broyée finement et traitée à l'acide acétique à 80-90 p. 100 qui dissout la chaux. On lave à l'alcool et on sèche. Le résidu est une poudre cristalline métallique de couleur gris violacé.

L'analyse chimique donne un rapport atomique Ca/Al = 1/2. Ce résultat est vérifié par l'analyse radiocristallographique. Le diagramme obtenu s'identifie avec celui du binaire Al_2Ca déjà connu. La réaction s'écrit donc :

$$(9) \qquad CaH_2 + 2Al \rightarrow Al_2Ca + H_2.$$

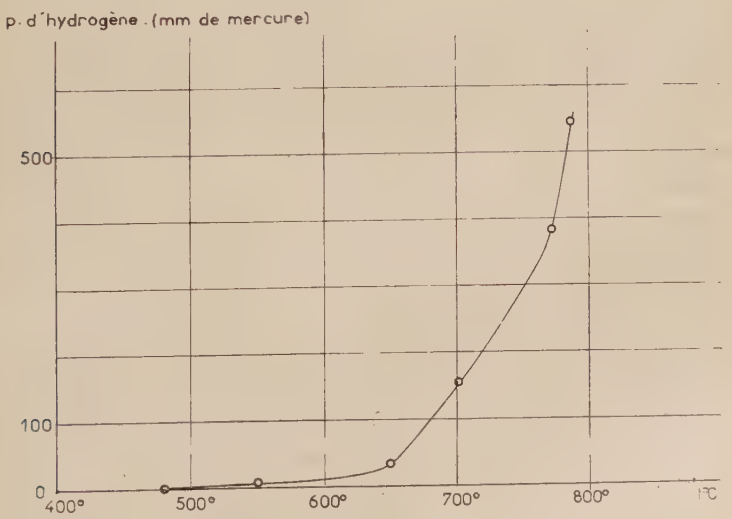


Fig. 10. — Réaction Al + CaH_2. Variation de la température.

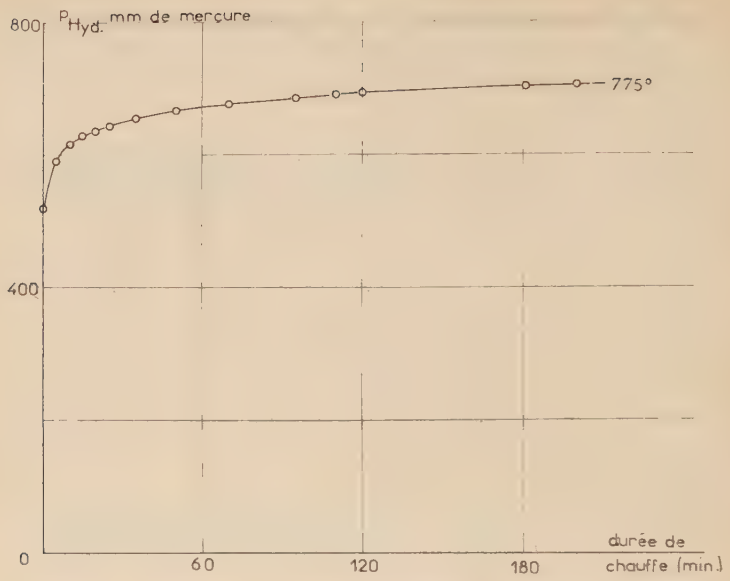


Fig. 11. — Réaction Al + CaH_2. Variation de la durée de chauffe.

La présence d'aluminium la provoque puisque, à la température de 650° où elle débute, la pression de dissociation de CaH_2 est négligeable.

4) Cette réaction permet une analyse de CaH_2 en présence de calcium libre notamment. On pourrait pour cela déterminer le volume d'hydrogène dégagé par chauffage du CaH_2 à doser à 1 000°. Cette méthode peut s'entacher d'erreurs ; notamment, une distillation partielle du calcium sur les parois froides de l'appareil, à température suffisante cependant pour que ce calcium réabsorbe de l'hydrogène.

On a vérifié que le binaire Al_2Ca ne fixe pas d'hydrogène, du moins au-dessous de 800°. Par chauffage de Al_2Ca en présence d'une quantité connue d'hydrogène (à volume constant, la pression est fixée) puis après retour à la température ordinaire, la pression d'hydrogène s'établit à la même valeur qu'au départ : la loi de variation de p_{H_2} manifeste la dilatation du gaz.

Le dosage de l'hydrogène fixé à l'état de CaH_2 se fait en mélangeant une quantité connue d'hydrure à un léger excès d'aluminium en poudre. Comme l'a montré la courbe précédente de variation de p_{H_2} en fonction du temps, on a intérêt à opérer à température supérieure à 775°. On choisit 800°-825°. On prend la précaution de dégazer sous vide à 420°. On arrête la chauffe dès que la pression d'hydrogène reste

constante. On laisse refroidir à la température ordinaire et on note la pression d'hydrogène. La masse d'hydrogène s'en déduit grâce à un étalonnage de l'appareil.

L'hydrure utilisé a été ainsi dosé.

Réduction de l'alumine par CaH_2. — Le produit de départ était une alumine très pure, calcinée et finement pulvérisée (produit Merck). On utilise au départ un large excès de CaH_2 : par exemple $CaH_2/Al_2O_3 = 5/1$ environ.

La réaction est suivie par le dégagement d'hydrogène. Le fait de comprimer le mélange réactionnel ne modifie pas le résultat. CaH_2 est toujours dégazé sous vide à 420° jusqu'à ce que le vide de la pompe à mercure se maintienne à cette température.

1) *Variation de la température.* — Par élévation lente de la température on suit les variations de la pression d'hydrogène, chaque lecture étant faite à volume constant. La pression d'hydrogène trouvée est ramenée à la température normale de 0°. La courbe obtenue montre que la réaction débute à 500°. La vitesse de réaction reste cependant faible jusqu'à 725°, où elle s'accélère considérablement ; la réaction est presque terminée à 800° pour une vitesse de chauffe de 400°/heure.

Outre le changement de pente subi en A, la courbe présente en B, au voisinage de 640°, un petit accident parfaitement reproductible. Ceci permet déjà de penser à l'intervention d'une autre réaction ; le mécanisme n'est donc pas simple (fig. 12).

2) *Étude en fonction de la durée de chauffe.* — On part de quantités égales du même mélange de façon que la réduction totale s'accompagne du dégagement de la même quantité d'hydrogène et sensiblement de la même pression.

Les courbes donnant la pression d'hydrogène en fonction du temps ont été établies pour différentes températures. Elles sont portées sur le même graphique, l'origine des temps étant prise au moment où la température atteint la valeur choisie (fig. 13).

Le graphique ne porte que les courbes obtenues pour $t \leqslant 780°$. En effet, dès 800°, la réaction est presque terminée pendant l'élévation de température. On voit bien que les vitesses de réaction restent faibles jusqu'à 735°.

Cependant, bien que la réaction ne soit pas totale, elle n'est pas limitée. En effet voici les données de deux expériences prolongées :

685° pendant 48 heures p_{hyd} finale 525 mm ;
735° pendant 12 heures p_{hyd} finale 550 mm ;
limite de réduction : 566 mm.

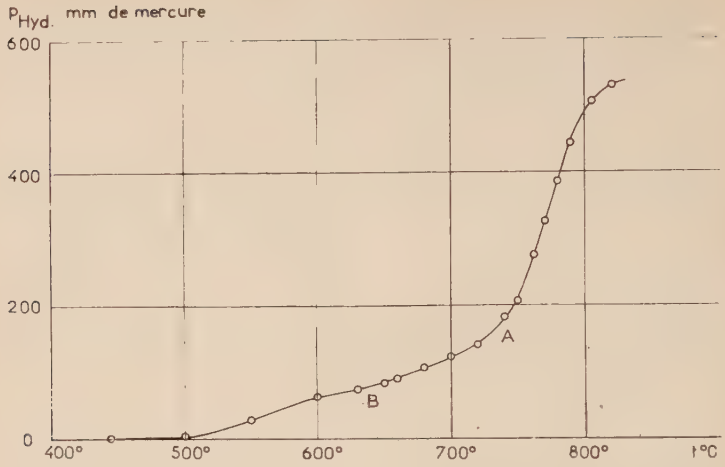


Fig. 12. — Réduction de Al_2O_3 par CaH_2 (vitesse de chauffe : 400°/h).

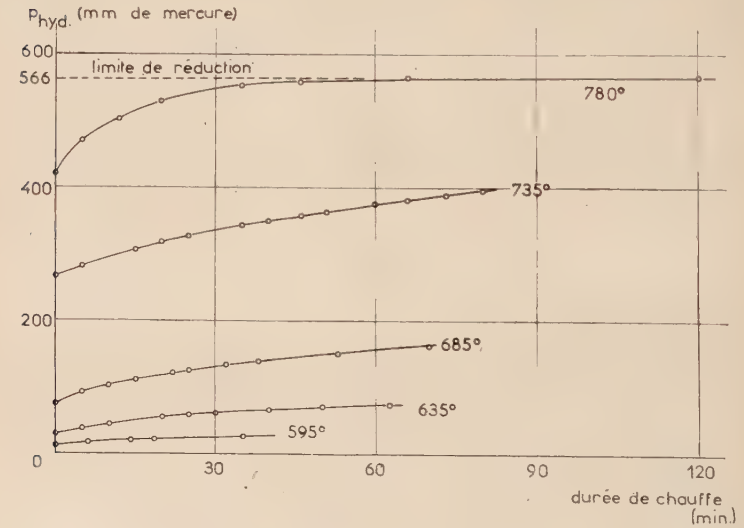


Fig. 13. — Réduction de Al_2O_3, par CaH_2 à différentes températures.

Rapport moléc. $\frac{CaH_2}{Al_2O_3} = 4$.

3) *Étude des produits obtenus.* — Cette étude est rendue plus difficile que pour le niobium et le tantale par la voie chimique parce que les produits obtenus sont attaquables même à l'eau.

La réaction prévue est la suivante :

(10) $$Al_2O_3 + 3CaH_2 \rightarrow 2Al + 3CaO + 3H_2$$

Mais la réaction :

(9) $$2Al + CaH_2 \rightarrow Al_2Ca + H_2$$

est possible dès la température de fusion de l'aluminium. Etant donné que les deux réactions ont des vitesses comparables (cf. les courbes), la seconde doit se produire dès que l'aluminium est libéré au-dessus de 650°.

La présence d'aluminium libre n'a pas été détectée chimiquement. Ce dernier n'est pas attaqué par l'acide acétique dilué et froid. Or le produit final de la réaction effectuée sur le mélange $Al_2O_3 - 3CaH_2$ est attaqué par l'acide acétique dilué (50 p. 100) avec dégagement d'hydrogène. Cette attaque ne peut se produire ainsi que sur le binaire Al_2Ca sur lequel nous avions constaté ce phénomène ; l'attaque est d'autant plus violente qu'on dilue plus ; l'addition d'acide acétique pur la ralentit. Le résidu sec de cette attaque est une poudre blanche qui ne donne pas de dégagement d'hydrogène à l'acide chlorhydrique dilué.

4) L'étude radiocristallographique a permis d'expliquer tous ces phénomènes.

Le tableau suivant rassemble les résultats de l'analyse radiocristallographique, toutes les phases ayant pu être identifiées.

TABLEAU VIII

Étude de la réaction $Al_2O_3 - CaH_2$.

N°	Expérience	Rapport moléculaire CaH_2/Al_2O_3	$t°$ C	Phases				
1	Insoluble ac. acétique 80 o/o	4	800°	Al_2Ca (F)	—	—	—	—
2	»	4	635°	Al_2Ca (f)	$3Al_2O_3$, $5CaO$ (m)	—	—	Al_2O_3 (f)
3	Échantillon direct	3	740°	Al_2Ca (m)	$3Al_2O_3$, $5CaO$ (f)	CaO (F)	Al (ttf)	—
4	Insoluble ac. acétique 80 o/o	3	740°	Al_2Ca (m)	$3Al_2O_3$, $5CaO$ (f)	—	—	—
5	»	1,5	780°	Al_2Ca (f)	$3Al_2O_3$, $5CaO$ (f+)	—	Al (f)	Al_2C_3 (m)

Ce tableau montre que, dans toutes les conditions, a majeure partie de l'aluminium libéré se retrouve comme binaire Al_2Ca, même lorsque le calcium est en défaut. On détecte la présence d'aluminium en quantité non négligeable lorsque la proportion de CaH_2 est très faible.

Ainsi, la réduction ne pourra être complète que si la proportion de CaH_2 satisfait simultanément aux deux réactions (9) et (10) soit pour un rapport moléculaire CaH_2/Al_2O_3 au moins égal à 4. C'est ce que vérifie l'expérience 1.

Le corps dissous par l'acide acétique dilué est de la chaux comme le montre l'expérience 3.

Deuxième phénomène remarquable : dans le cas où la réaction n'est pas totale :

— soit parce que la proportion de CaH_2 est trop faible ;

— soit parce que la température n'est pas assez élevée (vitesse trop faible).

Seul l'aluminate $3Al_2O_3$, $5CaO$ se manifeste. Il pourrait provenir de la chaux formée et de l'alumine restante. Or l'aluminate ne peut se former qu'au-dessus de 1 200° alors que l'on opère au-dessous de 800°. Comme il apparaît nettement dès 600° il faut penser à un autre mode de formation.

L'explication de ce phénomène a pu être donnée à la suite d'un travail effectué au laboratoire (6) sur l'oxydation du binaire Al_2Ca par l'oxygène libre. L'expérience montre que son produit d'oxydation normal est précisément l'aluminate $3Al_2O_3$, $5CaO$ et il y a mise en liberté d'aluminium selon l'équation :

$$(11) \qquad 5Al_2Ca + 7O_2 \rightarrow 3Al_2O_3, 5CaO + 4Al.$$

Même à 1 000° il reste de l'aluminium non oxydé. Le même résultat a été obtenu avec de l'oxygène combiné : oxyde TiO_2 notamment (6). On doit donc penser qu'une partie du binaire Al_2Ca intervient comme réducteur. Pour le vérifier, la réaction suivante a été essayée :

$$(12) \qquad 14Al_2O_3 + 15Al_2Ca \rightarrow (3Al_2O_3, 5CaO) + 40Al.$$

A 780°, elle est déjà terminée, ce que confirme l'analyse radiocristallographique.

En conclusion, la réduction de l'alumine par CaH_2 est facile au-dessus de 780°. Elle permet d'obtenir le binaire Al_2Ca pur. Les proportions nécessaires sont $4CaH_2$ au moins pour Al_2O_3. Quatre réactions concourent à ce résultat :

$$(10) \qquad Al_2O_3 + 3CaH_2 \rightarrow 3CaO + 2Al + 3H_2,$$
$$(9) \qquad CaH_2 + 2Al \rightarrow Al_2Ca + H_2,$$
$$(12) \qquad 14Al_2O_3 + 15Al_2Ca \rightarrow 3(3Al_2O_3, 5CaO) + 40Al,$$
$$(13) \qquad 3Al_2O_3, 5CaO + 12CaH_2 \rightarrow 3Al_2Ca + 14CaO + 12H_2.$$

En éliminant l'aluminate et l'aluminium de ce groupe de réactions par des coefficients convenables on trouve la réaction globale :

(14) $$Al_2O_3 + 4CaH_2 \rightarrow Al_2Ca + 3CaO + 4H_2$$

qui correspond aux résultats expérimentaux.

Préparation de Al_2Ca. — On a le choix entre la réaction (9) et la réaction globale (14). Il n'est pas nécessaire d'opérer sur des pastilles, la réaction reste vive. La température est de 800° à 825° dans les deux cas. Deux conditions sont utiles :

— utiliser des proportions très proches des proportions stœchiométriques ; un très léger excès d'hydrure suffit ;

— prolonger la durée de chauffe de 2 à 4 heures, à moins qu'on n'opère à 900° où 1 à 2 heures suffisent.

Ces deux opérations ont pour but d'éviter une trop grande division du binaire Al_2Ca obtenu. En effet l'acide acétique à 80 p. 100 attaque d'autant mieux ce binaire qu'il est plus fin et souillé de calcium. L'élévation de température ou de la durée de chauffe permet la formation de gros cristaux non attaquables dans le temps de lavage.

La chaux est donc enlevée par l'acide acétique à 80 p. 100. Si le produit est quand même attaqué, l'addition d'acide acétique 100 p. 100 arrête l'attaque. On filtre sur pastille de verre fritté n° 3 ou 2 selon la grosseur des grains. On lave à l'alcool éthylique sec ou mieux à l'alcool méthylique fraîchement distillé et à l'éther. On sèche à la température ordinaire puis à 60° en étuve.

Remarque. — A partir de Al et CaH_2, si on ne mélange pas intimement les poudres, l'aluminium s'agglomère en partie en petites billes. On peut les séparer par broyage du produit puis tamisage. Les billes d'aluminium s'écrasent sans se pulvériser.

CHAPITRE IV

Réduction des oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par le binaire Al_2Ca.

Les possibilités de réduction des oxydes Al_2O_3 et TiO_2 par le binaire Al_2Ca poussent à expérimenter ce réducteur avec les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5.

Mode opératoire. — L'appareil utilisé est le même que dans la première partie de ce travail.

Les produits sont mélangés le plus intimement possible et broyés au mortier d'agate. Le mélange pulvérulent est comprimé en pastilles sous une pression de 2 à 4 tonnes/cm². On opère en atmosphère inerte — argon purifié — ou le plus souvent sous vide.

Les méthodes d'analyse. — Le produit final est en général très complexe, même après traitement chimique qui permet d'enlever certaines phases nouvelles.

1) **Analyse chimique.** — L'analyse chimique n'intervient que dans des cas simples : séparation du niobium ou du tantale de l'aluminium et parfois aussi du calcium. Ceci nous a amené à rechercher une méthode simple de séparation : précipitation par des réactifs organiques.

La méthode préconisée par Schoeller (14) qui utilise la séparation par les tannins n'est pas apparue commode ici. Elle nécessite deux et même trois précipitations et redissolutions.

En effet, les précipités respectivement rouge et jaune donnés par Nb et Ta en solution doivent être séparés à *p*H bien contrôlé. Ils sont volumineux, difficilement lavables et absorbent des quantités non négligeables de sels. Cette méthode se prête mal aux précipitations de quantités importantes d'oxydes.

La précipitation au cupferron s'est avérée plus rapide surtout avec le niobium. Le produit à analyser est dissous dans le pyrosulfate de potassium fondu au creuset de platine et le solide est repris par une solution d'oxalate d'ammonium acidulée fortement par de l'acide chlorhydrique de manière à avoir finalement un titre de 2N. L'addition d'une solution à 6 p. 100 de cupferron permet la précipitation de Nb et Ta sous la forme d'un composé organique blanc. Celui-ci s'agglomère bien lorsqu'on effectue la précipitation sous une bonne agitation. La filtration est rapide sur filtre sans cendres, de même que le lavage du précipité par une solution acide à 1 p. 100 de cupferron additionnée de $ClNH_4$. On sèche à l'étuve et on calcine à l'air pendant 2 à 5 heures à 1 000°.

L'aluminium est précipité à partir du filtrat par addition d'ammoniaque. On filtre sur creuset Norton (terre réfractaire poreuse) et on calcine à 1 000°. Si le précipité à l'ammoniaque contient aussi du calcium on redissout après pesée dans le pyrosulfate et on sépare Al et Ca par le procédé classique à l'oxalate.

2) **Analyse radiocristallographique.** — Le système des phases contenant les éléments Nb (ou Ta), Al, Ca et O est très complexe lorsque la réaction totale n'est pas réalisée.

Ainsi l'analyse radiocristallographique s'est-elle avérée être le meilleur moyen d'investigation dans cette étude : méthode des diagrammes de poudre Seeman-Bohling.

Observations expérimentales qualitatives. — Des expériences ont été faites en mélangeant intimement l'oxyde Nb_2O_5 ou Ta_2O_5, un large excès de Al_2Ca finement pulvérisé (environ $3Al_2Ca$ pour $1Nb_2O_5$ ou Ta_2O_5). Le produit est comprimé en pastilles sous 3,8 tonnes/cm².

1) L'expérience avec l'oxyde de niobium a montré qu'à partir de 745° une réaction brutale, du type aluminothermie, se déclenche. La pastille est portée à une vive incandescence qui peut provoquer la rupture de la nacelle réfractaire et même du tube. D'autre part, la pastille éclate et se répand dans tout le tube en parcelles hétérogènes, les unes poudreuses et qui n'ont pas réagi, les autres en régules métalliques collés au tube et à la nacelle. Il est difficile dans ces conditions de récupérer le produit.

Des essais effectués avec un mélange pulvérulent ont donné les mêmes résultats dès la même température. De même lorsqu'on diminue les proportions de Al_2Ca.

Nous avons modéré la réaction à l'aide d'un produit diluant, inerte au réducteur. Le chlorure de calcium anhydre remplit ces conditions et joue aussi le rôle de fondant. La meilleure proportion est de 2 à 2,5 molécules de $CaCl_2$ par molécule de Nb_2O_5. Pour des proportions équimoléculaires la pastille éclate encore.

2) La même expérience répétée avec Ta_2O_5 jusqu'à 1 100° n'a pas donné lieu à une réaction brutale, contrairement au cas de Nb_2O_5. Ta_2O_5 apparaît ainsi plus stable que Nb_2O_5. Les expériences avec Ta_2O_5 ont été faites généralement sans $CaCl_2$, celui-ci ne changeant rien à la réaction.

Étude de la réduction. — Cette étude a été réalisée sur Nb_2O_5. On a vérifié que Ta_2O_5 donne des résultats analogues dans des conditions différentes.

1) **Cas de Nb_2O_5.** — Les expériences sont effectuées à 800° avec des proportions croissantes de binaire Al_2Ca, et un rapport Nb_2O_5 $CaCl_2$ = 1/2.

Dans ces conditions, la réaction est pratiquement instantanée. Le chauffage a été prolongé pendant 1 heure pour l'obtention de produits bien cristallisés. En effet les produits obtenus sont analysés aux rayons X.

a) *Observations expérimentales.* — Un essai a été fait avec les proportions Nb_2O_5/Al_2Ca = 1/3,5. Après réaction, la pastille est broyée et mise à macérer dans l'alcool méthylique anhydre pour dissoudre $CaCl_2$.

Le diagramme de rayons X effectué sur le résidu permet d'identifier

deux phases très abondantes en présence de traces du binaire Al_2Ca. Ces phases s'identifient avec :

— l'aluminate de calcium : $3Al_2O_3$, $5CaO$;

— le binaire $NbAl_3$.

Ce dernier, décrit par Marignac (18), a été à nouveau étudié par Brauer (19). Les deux auteurs le préparaient en réduisant par l'aluminium pur en excès un niobium fluorure de potassium. L'attaque chlorhydrique de l'alliage obtenu, riche en aluminium, donnait le binaire $NbAl_3$ comme résidu.

Notre travail met donc en évidence la réaction :

$$(15) \qquad 14Nb_2O_5 + 25Al_2Ca \rightarrow 5(3Al_2O_3, 5CaO) + 28Nb + 20Al.$$

Mais on ne met pas en évidence de niobium ni d'aluminium libre, mais le binaire $NbAl_3$.

On pense donc que la réaction :

$$(16) \qquad Nb + 3Al \rightarrow NbAl_3$$

a lieu dans les conditions expérimentales mises en jeu. Cette réaction a été vérifiée dès la température de fusion de l'aluminium, quelles que soient les proportions de Nb et Al. Elle est rapide.

La température a été poussée jusqu'à 1 000° pour les proportions $Nb/Al = 1/1$. Le binaire $NbAl_3$ est seul mis en évidence à côté du niobium. L'aluminium disparaît totalement.

Cependant, comme la réaction $Nb_2O_5 + 3{,}5Al_2Ca$ ne laisse pas de niobium, il est probable que ce dernier est passé entièrement dans le binaire $NbAl_3$. Comme nous avons un excès de réducteur Al_2Ca, nous pouvons penser que $NbAl_3$ s'est formé aussi par action de Nb sur Al_2Ca, suivant :

$$(17) \qquad 2Nb + 3Al_2Ca \rightarrow 2NbAl_3 + 3Ca.$$

b) *Réaction* $2Nb - 3Al_2Ca$. — L'expérience montre que cette réaction a lieu. Son étude a d'abord été faite sans fondant, pour une durée de chauffe de 1 heure et avec les proportions de la réaction (17). L'analyse chimique a été combinée avec l'analyse radiocristallographique.

On attaque le produit final par HCl dilué à 20 p. 100. Le calcium, l'aluminium et le binaire Al_2Ca restant sont dissous. Dans chaque expérience, la pastille est pesée avant et après réaction. Comme l'opération a lieu sous vide, on décèle le calcium distillé.

Le tableau suivant résume les résultats de l'analyse chimique (tableau IX, p. 987). D'après ce tableau, la réaction a déjà débuté à 700° mais elle n'est pas encore terminée à 1 000°. A 800°, température choisie pour la réaction $Nb_2O_5 - Al_2Ca$, elle serait donc peu avancée même en tenant compte de l'élévation de température incontrôlable durant le déclenchement de la réaction.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse radiocristallographique, résumée dans le tableau X ci-dessous.

Remarque. — Nous n'avons pas prêté attention à une phase inconnue qui disparaît par traitement à HCl.

TABLEAU IX

Réaction $2Nb + 3Al_2Ca$. *Analyse du produit final.*

Température	Proportions des différents constituants				
	Soluble HCl			Insoluble HCl	
	Ca distil. (p. 100)	Ca rest. (p. 100)	Al	Al	Nb (p. 100)
Température ordinaire	0	25,6	34,6	0	39,8
700°	0	25,2	28,3	6,4	39,7
800°	traces	25,0	23,9	11,0	39,8
900°	6,1	19	16,5	18,0	39,8
	25,1				
1 000°	12,6	12,8	8,6	26,0	39,9
	25,4				

TABLEAU X

Réaction $2Nb + 3Al_2Ca$. *Analyse radiocristallographique.*

Température	Phases		
800°	Nb (TF)	Al_2Ca (F)	$NbAl_3$ (f)
900°	Nb (m — f)	Al_2Ca (f)	$NbAl_3$ (m)
1 000°	Nb traces	Al_2Ca (f⁻)	$NbAl_3$ (TF)

La réaction $Nb_2O_5 — Al_2Ca$ étant effectuée en présence de $CaCl_2$ comme fondant, il était normal d'essayer la réaction $2Nb + 3Al_2Ca$ en présence de ce fondant. A 800°, le rapport masse Al/masse Nb trouvé par analyse au cupferron était de 0,64 alors que dans les expériences sans $CaCl_2$, ce rapport était respectivement :

$$\frac{13,0}{39,8} = 0,453 \text{ à } 900° \qquad \frac{26,0}{39,9} = 0,654 \text{ à } 1\,000°$$

contre 0,87 pour le binaire $NbAl_3$ pur.

Pratiquement, en présence de fondant, le même résultat est obtenu pour une température 200° plus basse.

On peut penser que la réaction est totale ou presque dans les conditions de la réaction entre Nb_2O_5 et Al_2Ca en présence de $CaCl_2$, la pastille étant portée à une température vraisemblablement supérieure à 800° par la chaleur dégagée.

c) *Étude de la réduction de* Nb_2O_5 *avec diverses proportions de* Al_2Ca. — Température 800°. Mélange effectué avec des proportions croissantes de Al_2Ca et en présence de fondant selon le rapport moléculaire $CaCl_2/Nb_2O_5$ égal à 2. Comprimé sous 3,8 tonnes/cm². Durée de chaque expérience : 1 heure. On opère sous vide ou sous atmosphère d'argon pur : les résultats sont identiques.

Après réaction la pastille est broyée finement et attaquée par HCl 20 p. 100 à l'ébullition. Cette opération sépare $CaCl_2$, le binaire Al_2Ca qui n'a pas réagi et l'aluminate qui ne se dissout qu'à chaud. Le niobium et $NbAl_3$ restent intacts.

Seule l'analyse radiocristallographique nous a permis de conclure. Les proportions suivantes sont utilisées :

$Nb_2O_5 + 3/2Al_2Ca$ ($+ CaCl_2$). — Après attaque chlorhydrique, le résidu est surtout constitué par du niobium métal. On trouve encore le binaire Al_2Ca en très petite quantité et des phases qu'on n'a pu identifier en raison de la complexité de leur diagramme aux raies très faibles.

La présence de raies relatives à des distances interréticulaires de l'ordre de 10 Å à 12 Å laisse penser qu'il y a formation de systèmes cristallins à grandes mailles à partir de Nb_2O_5, Al_2O_3 et sans doute CaO. La chaux est en effet détectée en petite quantité dans les analyses.

$Nb_2O_5 + 25/14Al_2Ca$ ($+ CaCl_2$) — Ces proportions correspondent à celles de la réaction théorique (15). La phase principale est encore le niobium métal. La phase $NbAl_3$ apparaît nettement. A côté de celles-là deux phases inconnues dont les intensités de raies sont de l'ordre de celles de $NbAl_3$.

$Nb_2O_5 + 2Al_2Ca$ ($+ CaCl_2$). — Les phases Nb et $NbAl_3$ apparaissent avec des intensités équivalentes de même que les deux phases inconnues désignées par P_1 et P_2. L'une de celles-ci n'apparaît plus que faiblement. P_1 surtout subsiste, dont les trois raies fortes, d'intensité comparable, sont voisines de celles de Nb et $NbAl_3$.

$Nb_2O_5 + 2{,}5Al_2Ca$ ($+ CaCl_2$). — La phase dominante devient $NbAl_3$. Le niobium ne reste plus qu'à l'état de traces. La phase P_1 apparaît nettement avec une intensité moyenne.

$Nb_2O_5 + 3$ et $3{,}5Al_2Ca$ ($+ CaCl_2$). — Le phénomène précédent s'intensifie. $NbAl_3$ tend à rester seul. Pour la dernière proportion, P_1 n'est plus qu'à l'état de traces.

$Nb_2O_5 + 4Al_2Ca$ (+ $CaCl_2$). — La phase $NbAl_3$ reste absolument seule.

Des expériences à 900° n'ont pas donné des résultats différents. Il faut toujours utiliser un rapport moléculaire Al_2Ca/Nb_2O_5 compris entre 3,5 et 4 mais voisin de 3,5 pour obtenir $NbAl_3$ pur. La phase P_1 qui accompagne $NbAl_3$ dans le produit de réaction n'a pu être isolée, ni préparée. On ne peut donc rien présumer de sa nature chimique. On peut penser cependant qu'il s'agit d'une phase provenant de la réaction entre des oxydes qui restent lorsque la réaction n'est pas totale. On voit que cela se produit seulement tant que tout le niobium n'est pas passé dans le binaire. Si donc on ajoute à l'avance au mélange stœchiométrique Nb_2O_5 25/14Al_2Ca suffisamment d'aluminium pour fixer le niobium à l'état de $NbAl_3$, la réaction doit être pratiquement totale. On a fait réagir le mélange de proportions :

$$Nb_2O_5 \qquad 25/14Al_2Ca \qquad 32/7Al$$

calculé selon l'équation (15) (p. 986) soit en présence de $CaCl_2$, soit sans $CaCl_2$. On aboutit dans les deux cas au même résultat qu'avec les proportions $Nb_2O_5 - 3{,}5Al_2Ca$. Le tableau suivant résume tous ces résultats.

TABLEAU XI

Réduction de Nb_2O_5 *par* Al_2Ca. *Analyse radiocristallographique.*

Rapport moléculaire : Al_2Ca/Nb_2O_5	Phases principales			
1,5	Nb (TF)	$NbAl_3$ (tf)	—	—
25/14	Nb (F)	$NbAl_3$ (f)	P_1	P_2 (m)
2	Nb (m+)	$NbAl_3$ (m)	P_1 (m+)	P_2 (tf)
2,5	Nb (tf)	$NbAl_3$ (F)	P_1 (f)	—
3	Nb (traces)	$NbAl_3$ (TF)	P_1 (f−)	—
3,5	—	$NbAl_3$ (TF)	P_1 (ttf)	—
4	—	$NbAl_3$ (TF)	—	—
25/14 + 32/7 Al	—	$NbAl_3$ (TF)	P_1 (ttf)	—

2) **Réduction de** Ta_2O_5 **par** Al_2Ca. — Même mode opératoire que pour Nb_2O_5. Il n'est plus nécessaire d'employer le diluant $CaCl_2$. On en a ajouté quelquefois aux mélanges pour comparer les résultats à ceux obtenus pour Nb_2O_5 dans les mêmes conditions. Notons tout de suite que les résultats sont les mêmes avec ou sans $CaCl_2$.

a) *Variation de la température.* — On opère ici avec le mélange $Ta_2O_5 - 4Al_2Ca$.

L'analyse radiocristallographique du résidu de l'attaque chlorhydri-

que à chaud montre que la réaction débute vers 800°, mais que sa vitesse est très faible à cette température. Il y a cependant déjà formation du binaire $TaAl_3$ en très faible quantité et il reste de l'oxyde Ta_2O_5. Le tantale est totalement absent.

A 900°, deux phases seulement restent après l'attaque chlorhydrique. La plus importante est ici $TaAl_3$. L'autre phase n'a pu être identifiée, son diagramme n'ayant pas été trouvé dans la bibliographie. Ce diagramme ne rappelle en rien celui des phases P_1 et P_2 du paragraphe précédent. On la retrouve cependant lorsqu'on calcine Ta_2O_5 avec de petites quantités de chaux ; il semble donc qu'il s'agisse d'un tantalate de calcium riche en Ta_2O_5 mais dont la composition n'est pas connue.

A 1 000°, la réaction est presque totale et après attaque par HCl dilué, $TaAl_3$ subsiste en présence d'une substance en très faible quantité. A 1 050°, les raies de celle-ci disparaissent totalement.

Un cliché relatif à un échantillon qui n'a pas subi l'attaque chlorhydrique décèle la présence de l'aluminate $3Al_2O_3$, $5CaO$.

b) *Variation des proportions.* — On opère à 1 010°-1 020°. Les proportions étudiées sont celles dont le rapport moléculaire Al_2Ca/Ta_2O_5 est égal à 2, 3,5 et 4.

Pour la valeur 3,5, le résultat ne diffère guère du résultat trouvé pour la valeur 4, comme pour Nb_2O_5.

Pour la valeur 2, une phase vient s'ajouter à $TaAl_3$ qui n'est autre que du tantale. On ne relève aucune complication semblable à celle de Nb_2O_5.

On peut donc supposer que la réaction principale de réduction est identique à celle de Nb_2O_5 :

$$(18) \qquad 14Ta_2O_5 + 25Al_2Ca \rightarrow 5(3Al_2O_3, 5CaO) + 28Ta + 20Al.$$

On a vérifié que les réactions suivantes avaient lieu :

$$(19) \qquad 2Ta + 3Al \rightarrow TaAl_3$$
$$(20) \qquad 2Ta + 3Al_2Ca \rightarrow 2TaAl_3 + 3Ca,$$

la première dès la fusion de l'aluminium, la seconde totale à 1 000°. Le calcium libéré peut lui-même intervenir dans la réduction, mais on ne met pas en évidence les mêmes phases que dans la réduction par CaH_2.

En définitive, le chauffage à 1 050° d'un mélange Ta_2O_5, $4Al_2Ca$ fournit le binaire $TaAl_3$ après attaque chlorhydrique par HCl 20 p. 100 à l'ébullition. De même pour le mélange Nb_2O_5, $4Al_2Ca$ qui nécessite cependant l'addition de $CaCl_2$ atténuateur de la réaction et pour lequel suffit une température plus basse : 800°.

Les deux réactions suivent le même processus, la réaction principale aboutissant à la mise en liberté du métal et à l'oxydation d'une partie

de Al_2Ca en aluminate : $3Al_2O_3$, $5CaO$, avec mise en liberté de $4Al$ sur 10. Deux autres réactions conduisent au binaire XAl_3 :

— par combinaison directe métal-aluminium ;

— par décomposition de Al_2Ca en excès par le métal avec mise en liberté de calcium.

Les phénomènes secondaires dépendent de l'oxyde et sont nettement différents, les phases mises en jeu étant également différentes.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce travail, divisé en deux parties, ont été étudiées les réductions des oxydes Al_2O_3, Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par l'hydrure de calcium. Le binaire Al_2Ca obtenu dans la réduction de l'alumine a été utilisé aussi pour réduire les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 :

1° Étude détaillée de la réduction des deux oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 par l'hydrure de calcium ; cette étude permet de trouver les conditions de préparation du métal correspondant.

2° Étude des conditions de préparation du binaire Al_2Ca par action de CaH_2 :

— sur l'aluminium ;

— sur l'alumine ;

suivie d'une utilisation de ce réducteur puissant pour réduire les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5.

Voici les résultats obtenus :

1) La réduction des pentoxydes de niobium et de tantale par l'hydrure de calcium conduit au niobium et au tantale purs si les conditions suivantes sont respectées :

— opérer sur un mélange de proportions CaH_2/M_2O_5 égal à 8 au minimum. On a intérêt à utiliser une proportion de 9 ou 10, de façon que l'excès de CaH_2 empêche la réaction de réduction — très faible cependant mais favorisée par l'élévation de température — de CaO par le métal mis en liberté.

Températures : 1 000° à 1 025° pour le niobium ;
1 050° à 1 075° pour le tantale
sans toutefois dépasser ces températures ;

— opérer sous faible pression : 10^{-4} à 10^{-3} mm de mercure.

On évite ainsi la formation de la phase hydrure et la dissolution de l'hydrogène dans le métal.

On a ainsi mis en évidence l'analogie chimique de ces deux métaux. On a établi cependant une différence : la possibilité de formation des phases NbO_2 et NbO avec Nb, alors que les phases correspondantes TaO_2 et TaO ne sont pas relevées avec le tantale.

Dans les produits intermédiaires décelés pendant la réduction on a mis en évidence la formation de phases oxygénées, notamment des niobates et tantalates. Les essais de préparation et d'isolement de ces phases ont échoué. Leur étude, tant chimique que radiocristallographique nécessite leur préparation à l état pur, ainsi que celles des oxydes inférieurs de tantale.

Il est nécessaire d'élucider les systèmes Nb_2O_5 — CaO et Ta_2O_5 — CaO et d'étudier la réduction des produits obtenus, ce qui sort du cadre du présent travail.

2) Le binaire Al_2Ca a été préparé de deux façons :

a) Action de CaH_2 sur l'aluminium, totale dès 780° pour une durée de chauffe de 1 heure et demie.

b) Réduction de l'alumine par CaH_2.

Celle-ci conduit au binaire Al_2Ca lorsque le rapport moléculaire CaH_2/Al_2O_3 est au moins égal à 4 et la température atteint 780°. Lorsque le rapport des réactifs est inférieur à 4, il se forme ainsi l'aluminate $3Al_2O_3$, 5CaO.

Il a été montré que cet aluminate est le produit d'oxydation normal du binaire Al_2Ca, oxydation qui s'accompagne de la mise en liberté des 4/10 de l'aluminium :

$$5Al_2Ca + 7O_2 \rightarrow 3Al_2O_3, 5CaO + 4Al.$$

Ce binaire Al_2Ca est aussi capable de réduire Al_2O_3 pour donner l'aluminate $3Al_2O_3$. 5CaO et libérer l'aluminium.

Il constitue un réducteur beaucoup plus puissant que ses métaux constituants. Son oxydation se fait toujours en aluminate $3Al_2O_3$, 5CaO ; mais l'aluminium formé peut intervenir.

Ainsi Nb_2O_5 est réduit violemment dès 745°. alors que la réaction est à son début à cette température pour CaH_2. Il a même fallu modérer la réaction par addition d'un diluant inerte $CaCl_2$.

Ta_2O_5 est réduit aussi, mais à 1 000° et sans vive réaction.

Le produit de réduction final est dans les deux cas un binaire $NbAl_3$, $TaAl_3$.

La réaction est totale lorsque le rapport moléculaire :

$$Al_2Ca/M_2O_5$$

est égal à 4. Elle est presque terminée pour la valeur 3,5. Plus précisément, la réaction est totale lorsque tout le métal — niobium ou tantale — est passé à l'état de binaire MAl_3.

En effet, le réducteur Al_2Ca est décomposé par le métal mis en liberté — ce dernier a été mis en évidence — pour donner le binaire MAl_3 et du calcium.

Dans ce cas, comme pour la réduction par CaH_2, nous avons rencontré des phases oxygénées complexes contenant, outre l'élément

niobium ou tantale, de l'aluminium et du calcium. Elles n'ont pu être identifiées car cela nécessite la connaissance des systèmes $Nb_2O_5 - CaO - Al_2O_3$ et $Ta_2O_5 - CaO - Al_2O_3$. Et cela dépasse l'objet de notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. Iskoldskii et T. Shokhor. — *J. of Applied Chem. of U.S.S.R.*, 1946, **19**, 693.
(2) Meerson, G. Kats et A. Khokhlova. — *J. of Applied Chem. of U.S.S.R.*, 1940, **13**, 1770.
(3) W. Kroll. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1937, **234**, 42.
(4) G. Brauer. — Recherches non publiées, Darmstadt, 1942. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie.*
(5) Daniel Gardner. — U. S. Patent. 2 516 863.
(6) A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara et G. Tourné. — Rapports présentés au Congrès International de l'Aluminium (1954), Classe 1, p. 103.
(7) Rémy-Gennete. — *Thèse Paris*, 1933.
(8) Johnson, W. C. Stubbs et Sidwell. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 318.
(9) Brauer. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1941, **248**, 1; *Naturwissenschaft*, 1940, **28**, 30.
(10) G. Brauer et R. Hermann. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1953, **274**, 11.
(11) G. Grube, O. Kubaschewski et K. Zwiauer. — *Z. Elektrochem.*, 1939, **45**, 885.
(12) O. Kubaschewski. — *Z. Elektrochem.*, 1940, **46**, 284.
(13) P. Suë. — *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 823.
(14) Schoeller. — *Chimie analytique du niobium et du tantale.* Londres, 1937.
(15) Magneli et Lagergren signalent l'existence d'une autre forme cristalline à température supérieure à 1 300°. *Acta Chem. Scand.*, 1952, **6**, 444.
(16) G. Brauer. — Communication au Congrès international de Chimie de Paris, 1957.
(17) Magneli et Lagergren. — *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 240.
(18) Marignac. — *C. R.*, 1868, **66**, 180.
(19) G. Brauer. — *Zeit. f. Anorg. allg. Chemie*, 1939, **242**, 1.
(20) G. Tourné. — Communication au Congrès international de Chimie de Paris, 1957.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie minérale, Prof. : A. Chrétien*).*

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3987. — 10-1959.

STRUCTURE ET ACTIVITÉ ŒSTROGÈNE DE NOUVEAUX ACIDES DE LA SÉRIE ALLÉNOLIQUE (*)

PASSAGE DES ACIDES DE LA SÉRIE ALLÉNOLIQUE AUX ACIDES DE LA SÉRIE *BIS*-DÉHYDRODOISYNOLIQUE

Par Robert GAY

INTRODUCTION

La fonction de l'ovaire ne se borne pas à la seule production de gamètes femelles : il déverse dans l'organisme des hormones et agit par leur intermédiaire sur l'appareil génito-mammaire. Parmi ces hormones les œstrogènes ont, entre autres propriétés physiologiques, celle de présider au rut ou œstrus chez les femelles normales. Ces hormones œstrogènes, injectées à des rongeurs femelles castrées et par suite en repos sexuel, font apparaître chez ces animaux les modifications de la muqueuse vaginale qui caractérisent l'œstrus.

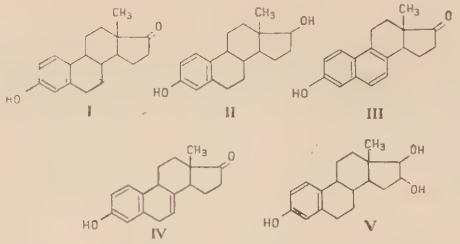
L'apparition de certaines cellules dites kératinisées, dans les frottis vaginaux de petits rongeurs en rut, fut mise à profit par Allen et Doisy qui mirent au point, en 1923, un test qui porte leurs noms.

Ce test a permis de déceler la présence d'hormones œstrogènes dans divers liquides biologiques. Il a été utilisé pour suivre l'enrichissement des extraits contenant des hormones et il a permis à Doisy d'isoler en 1929, à l'état pur et cristallisé, la première de ces hormones : l'œstrone.

Les principaux œstrogènes naturels sont : l'œstrone I, l'œstradiol II, l'équilénine III, l'équiline IV et l'œstriol V. Leur constitution a été élu-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 17 juin 1957 devant la Commission d'examen.

cidée, puis elle a été confirmée par synthèse totale : par Bachmann en 1940 (1) pour l'équilénine, par Anner et Miescher en 1948 (2) pour l'œstrone.

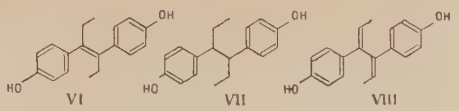


Dès le début de ces travaux, l'importance biologique et thérapeutique de ces hormones a suscité un énorme intérêt. Divers chercheurs se sont alors posés cette question : « existe-t-il d'autres substances différentes du produit naturel, plus simples, plus accessibles, possédant cependant la même activité physiologique ? ».

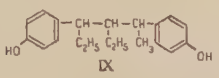
Cook et Dodds avaient obtenu, dès 1933, des substances non stéroïdes présentant des propriétés œstrogènes. Ces composés, quoique peu actifs — environ 10 000 fois moins que l'œstradiol — ouvraient la voie des œstrogènes artificiels. En 1939, la découverte du 4-4′ dihydroxydiéthylstilbène ou diéthylstilbœstrol VI, trois à quatre fois plus actif que l'œstradiol, puis du 3,4 dihydroxyphénylhexane ou hexœstrol VII également très actif couronnait de succès les travaux entrepris dans de nombreux laboratoires. On connaît actuellement plusieurs centaines de substances œstrogènes artificielles possédant des structures moléculaires très variées, souvent fort différentes de celles des hormones naturelles. Cependant, si l'on connaît plusieurs dizaines de substances actives à des doses inférieures à 100 γ et plusieurs centaines de substances actives à des doses plus élevées, il existe peu de substances actives à moins de 10 γ c'est-à-dire d'une activité d'un ordre de grandeur comparable à celle de l'hormone naturelle. Parmi celles-ci, quatre substances synthétiques se détachent par leurs propriétés physiologiques remarquables. Ce sont : le diéthylstilbœstrol VI, l'hexœstrol VII, le diénœstrol VIII et l'octofoline IX.

Dodds, Robinson, Golberg et Lawson (3) (4) ont, les premiers, attiré l'attention sur le fait que la forte activité œstrogène du diéthylstilbœstrol VI était sans doute due à sa parenté structurale avec l'hormone

(1) W. E. Bachmann, W. Cole et A. L. Wilds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 824.
(2) G. Anner et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1948, **31**, 2173.
(3) E. C. Dodds, L. Golbert, W. Lawson et R. Robinson, *Proc. Roy. Soc. London* (B), 1939, **127**, 140.
(4) E. C. Dodds, R. Robinson, L. Golbert et W. Lawson, *Nature*, 1938, **141**, 247.

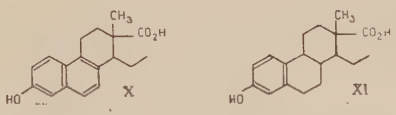


VI VII VIII



IX

naturelle l'œstradiol II (*). On s'est alors efforcé de préparer des composés présentant une structure respectant les grandes lignes du squelette des hormones naturelles. C'est dans cet ordre d'idées qu'entre 1940 et 1943 divers auteurs s'attachèrent à préparer des substances de structure intermédiaire entre celle du stilbœstrol VI et celle de l'œstradiol II (**).



X XI

En 1944, Miescher (6) ouvrit une voie nouvelle à la recherche des œstrogènes de synthèse, en attirant l'attention sur l'énorme activité physiologique présentée par les acides doisynolique XI et *bis*-déhydrodoisynolique X provenant de l'ouverture du noyau D de l'œstrone I et de l'équilénine III naturelles par fusion alcaline. Miescher et ses collaborateurs ont apporté de précieux renseignements sur les relations existant entre la structure et l'activité œstrogène de ces acides X et XI, en démontrant leur constitution, puis en réalisant leur synthèse totale (7) (8) (9).

La (+) équilénine naturelle III*a*, dont les noyaux C et D ont une configuration « *trans* » l'un par rapport à l'autre, est physiologiquement active. Par contre la (+) iso-équilénine III*b* et son antipode optique dont les noyaux C et D ont une configuration « *cis* » sont démunies d'activité physiologique.

L'ouverture du cycle D de ces cétones III*a* et III*b* effectuée dans des conditions très douces (10) conduit respectivement aux acides iso X*a* et normal X*b* *bis*-déhydrodoisynolique.

(*) Cette analogie a été par la suite contestée (5).

(5) H. P. Koch, *Nature*, 1948, **161**, 309.

(**) Voir à ce propos la mise au point de J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 411.

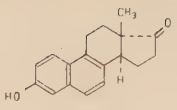
(6) J. Heer, Billeter et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 991.

(7) J. Heer, Billeter et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1342.

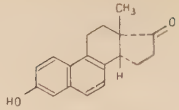
(8) G. Anner et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 586.

(9) R. Rometsch et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 1231.

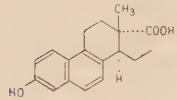
(10) *a*) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 1895 ; *b*) K. Miescher, *Chem. Rev.*, 1948, **43**, 367.



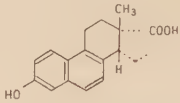
(+) Equilenine
IIIa active a 30 γ



(+) Iso-équilenine
IIIb inactive



Xa acide Iso (+)
inactif



Xb acide normal (–) actif 0,07 γ
dℓ Xb actif 0,1 – 0,15 γ (MIESCHER)
actif a 1 γ (COURRIER)

L'acide normal racémique du type X*b* possède une activité remarquable qui se manifeste soit pour une dose de 0,15 γ (Miescher) sur les rates castrées sensibilisées au préalable par l'œstradiol, soit pour une dose de 1 γ (R. Courrier) sur les rates castrées n'ayant pas subi la sensibilisation à l'hormone naturelle. L'acide iso n'a aucune activité physiologique.

L'acide normal *bis*-déhydrodoisynolique X*b* n'a pas la configuration du noyau D de l'équilénine III*a*, mais elle a celle de l'iso-équilénine III*b* physiologiquement inactive. Par contre, l'acide iso *bis*-déhydrodoisynolique X*a* possède la configuration du noyau D de l'équilénine active III*a*.

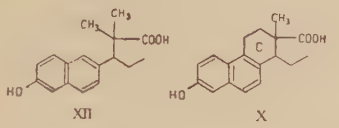
Ces faits soulignent l'importance de la configuration stérique dans cette série, où l'activité physiologique est obtenue lorsque les radicaux — COOH et — C_2H_5 sont en *cis*. Les auteurs suisses ont fait alors subir à la molécule de l'acide racémique X*b* les transformations les plus variées en remplaçant (— COOH) par divers radicaux et ont montré que l'activité maximum *n'est donnée que par l'acide lui-même* ([11]) ([12]).

A la suite des travaux de Miescher, les recherches sur les substances synthétiques à pouvoir œstrogène se sont orientées dans une nouvelle direction. On s'est efforcé de préparer des composés présentant des structures plus simplifiées, voisines de celles des molécules des hormones naturelles, et d'étudier l'incidence de leurs particularités structurales sur l'activité physiologique.

En 1947, R. Courrier, Horeau et Jacques ([13]) ont montré que l'ouverture du cycle C de l'acide *bis*-déhydrodoisynolique X ne nuisait pas à l'activité œstrogène en préparant l'acide αα-diméthyl β-éthyl alléno-

([11]) G. Anner, J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 1071.
([12]) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 777.
([13]) *a*) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Soc. Biol.*, 1947, **141**, 159 ; *b*) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Soc. Biol.*, 1947, **141**, 747.

lique XII doué d'une activité environ moitié de celle de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique X*b*.

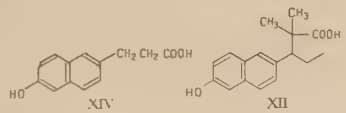


XII X

Cet œstrogène puissant est le point de départ de la série dite allénolique ([13]) ([14]) dont il sera longuement question dans les pages suivantes.

La série allénolique. — R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques ont donné le nom de « série allénolique » à toute une classe de produits dérivant de l'acide amphihydroxynaphtylpropionique XIV qu'ils ont appelé « acide allénolique » ([13]) ([14]).

L'un des représentants le plus actif de cette série est l'acide αα-diméthyl β-éthyl allénolique XII (acide diméthyl-2,2 (hydroxy-6' naphtyl-2')-3 pentanoïque).



XIV XII

Ce produit de synthèse, relativement simple, s'est révélé extrêmement actif son activité 1,5 γ est à peine plus faible que celle de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique X*b* qui possède un cycle de plus. Il est beaucoup plus actif que l'œstradiol dans le test d'Allen et Doisy ; ses effets se font sentir également par voie buccale ([15]).

La série « allénolique » a été particulièrement prospectée. Une étude systématique, portant sur les variations de l'activité physiologique en fonction de transformations progressives et variées de la molécule, a été entreprise. Les principaux résultats, résumés ci-dessous, confirment l'hypothèse que l'activité œstrogène, présentée par certains acides de cette série, est liée à leur ressemblance structurale avec l'équilénine III, ou mieux encore avec l'acide *bis*-déhydrodoisynolique X.

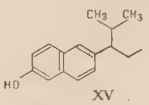
I. Influence des groupements fonctionnels. — La présence du groupement carboxyle est indispensable à l'activité biologique : le pro-

---

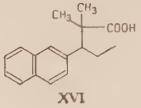
([14]) *a*) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 707 ; *b*) J. Jacques et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 711.

([15]) J. Jacques et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 711 et références citées.

duit qui en est dépourvu XV ([16]) est totalement inactif. Par contre, l'acide XVI qui ne possède pas de fonction phénol est actif à 15 γ et présente donc encore le 1/10 de l'activité de l'acide hydroxylé XII ([17]).

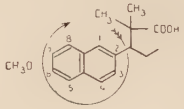


XV



XVI

II. Influence de la position du groupement hydroxyle. — Dans l'acide αα diméthyl β-éthylallénolique XII, si l'on considère le noyau naphtalénique, la chaîne aliphatique occupe la position 2 et l'hydroxyle phénolique la position 6. J. Jacques ([18]) a synthétisé six nouveaux acides phénols dans lesquels l'hydroxyle peut occuper, dans la molécule, la position 1, 3, 4, 5, 7, 8. Tous ces acides sont beaucoup moins actifs que l'isomère 2-6 XII dans lequel l'hydroxyle occupe la position « naturelle ».



III. Distance et position respective des deux groupements fonctionnels. — A. Ormancey et A. Horeau ont examiné ce que devenait l'activité œstrogène quand on introduit un ou deux atomes de carbone entre le noyau naphtalénique et l'atome de carbone situé en β de la fonction acide.

Ils ont préparé les deux acides XVII et XVIII qui se sont révélés totalement inactifs ([19]). Ces auteurs ont préparé également le « vinylogue » XIX. On sait, en effet, que, dans certains cas, divers vinylogues ont des propriétés biologiques identiques, par exemple : les paranitrobenzoates et les paranitrocinnamates d'aminoalcool ([23]). Dans la série allénolique il n'en est pas ainsi ; en effet ce vinylogue XIX est inactif ([19]).

([16]) Travaux non publiés.

([17]) *a*) A. Horeau, J. Jacques et S. Julia, *C. R. Acad. Sci.*, 1948, **227**, 1278 ; *b*) S. Julia, *Ann. Chim.*, 1952, **7**, 129.

([18]) *a*) R. Courrier et J. Jacques, *C. R. Soc. Biol.*, 1952, **146**, 217 ; *b*) *Ibid.*, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1716.

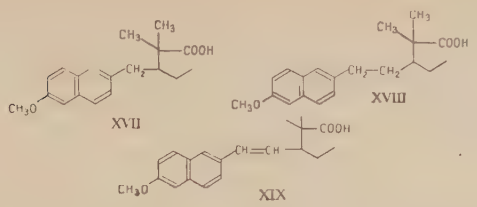
([19]) A. Ormancey et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 962.

([20]) S. Julia, J. Jacques et A. Horeau, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 660 et référence 18 *b*.

([21]) A. Horeau et S. Julia, *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **230**, 2029 et 18 *b*.

([22]) P. Wieland et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1948, **31**, 1844.

([23]) R. C. Fuson, *Chem. Rev.*, 1935, **16**, 1-27.

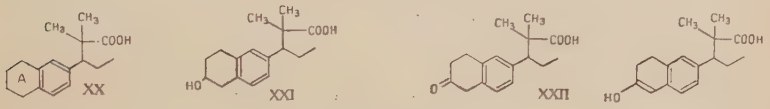


XVII XVIII XIX

Ces faits montrent que l'allongement de la molécule en général nuit à l'activité biologique.

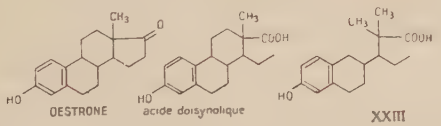
IV. Hydrogénation dans le noyau. — L'hydrogénation catalytique de l'acide XII, effectuée dans l'acide acétique en présence de platine, a fourni un acide à noyau A totalement hydrogéné XX et inactif ([20]).

Le dérivé tétralinique, possédant un hydroxyle XXI, est également inactif. Il en est de même de la cétone correspondante XXII dont la forme énolique rappelle cependant l'acide XII très actif ([21]).



XX XXI XXII

A la suite des travaux de A. Horeau et J. Jacques, Miescher a préparé le dérivé tétralinique XXIII à noyau B hydrogéné ([22]). Ce composé présentait un intérêt particulier, puisque, dans les hormones naturelles, on sait que l'œstrone dont le noyau B est saturé possède une activité beaucoup plus considérable que l'équilénine. D'autre part il existe également un isomère de l'acide doisynolique plus actif que l'acide *bis*-déhydrodoisynolique.

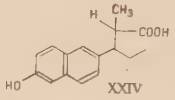


OESTRONE acide doisynolique XXIII

Cette saturation du noyau B provoque l'apparition de deux atomes de carbone asymétrique. Il existe donc deux racémiques correspondant à cette formule, le plus actif des deux ne possède pas l'activité œstrogène élevée que l'on attendait (son activité n'atteint que le tiers de celle du produit naphtalénique XII).

V. Substitution en α de la fonction acide. — La présence d'une substitution au moins en α de la fonction acide est indispensable à toute activité décelable. Le dérivé monométhylé XXIV existe sous forme

de deux racémiques, dont un seul est actif à 100 γ ([14]) seulement. L'introduction d'un second radical CH_3 en α conduit à l'acide αα-diméthyl β-éthyl allénolique (XII) d'activité œstrogène considérable.

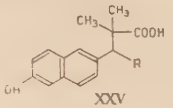


XXIV

VI. Substitution en β. — Des recherches effectuées sur la variation du radical R situé en β de la fonction acide, il ressort que l'activité physiologique varie considérablement en fonction de la longueur du radical R ([24]). Nulle pour R = H, elle croît énormément pour $R = CH_3$ et C_2H_5, atteint un maximum pour $R = C_3H_7$, puis décroît avec $R = C_4H_9$.

Les résultats exposés dans le tableau suivant sont significatifs :

$R = H$ inactif à 100 γ ;
$R = CH_3$ = actif à 10 γ ;
$R = C_2H_5$ = actif à 1,5 γ ;
$R = C_3H_7$ = actif à 1 γ ;
$R = C_4H_9$ = activité inférieure à celle du composé où $R = CH_3$.



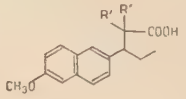
XXV

Il nous a paru intéressant de rechercher dans cette série les effets de nouvelles modifications structurales et, notamment de prospecter plus avant l'influence sur l'activité physiologique d'une substitution variée en α de la fonction acide.

C'est dans cet esprit qu'a été réalisé le travail que nous allons présenter maintenant.

But et plan de notre étude.

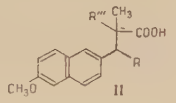
Nous nous étions proposé de préparer des dérivés disubstitués en α du type I*b* et I*c* possédant deux radicaux R′ identiques et de valeur supérieure à CH_3. Ces acides, apparentés à l'acide diméthyl-2,2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïque I*a*, n'ont pu être préparés :



I*a* : $R' = CH_3$,
I*b* : $R' = C_2H_5$,
I*c* : $R' = C_3H_7$.

([24]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 2382.

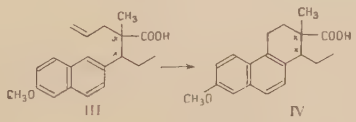
Pour des raisons que nous exposerons dans le premier chapitre, les deux méthodes classiques utilisées dans la série allénolique, notamment lors de la préparation de l'acide I*a* ([14]), sont inapplicables à la préparation des acides I*b* et I*c*. Cependant, nous avons pu préparer, par une méthode appropriée, des acides du type II dans lesquels R''' peut avoir les valeurs $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_3H_5$ (allyle) et R les valeurs $-C_2H_5$ et $-C_3H_7$.



II

La préparation des acides II fera l'objet du second chapitre. Tous les acides II présentent deux carbones asymétriques dans leur molécule et, par suite, peuvent exister sous forme de deux racémiques. Nous avons pu séparer et étudier dans chacun des cas les deux racémiques obtenus par synthèse. Nous avons remarqué que, seul, un des deux isomères présente une forte activité physiologique. Ces faits intéressants nous ont incité à préciser la configuration dans l'espace de chacun des deux racémiques.

Nous verrons dans le troisième chapitre que, pour y parvenir, nous avons réalisé le passage des deux acides de la série allénolique III (ou II R''' = allyle R = C_2H_5) aux deux acides de la série *bis*-déhydrodoisynolique IV dont les configurations sont connues.



III IV

Enfin dans un dernier chapitre nous étudierons les activités œstrogènes des acides du type II en fonction de leur structure.

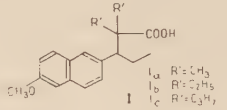
CHAPITRE PREMIER

A. — ESSAIS DE PRÉPARATION DES ACIDES DIÉTHYL ET DIPROPYL-2.2 (MÉTHOXY-6′ NAPHTYL-2′)-3 PENTANOÏQUES *Ib* et *Ic*

Notre intention initiale était, nous l'avons vu, de préparer des acides dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques du type I, possédant deux radicaux R′ plus lourds que $-CH_3$. C'est-à-dire les acides

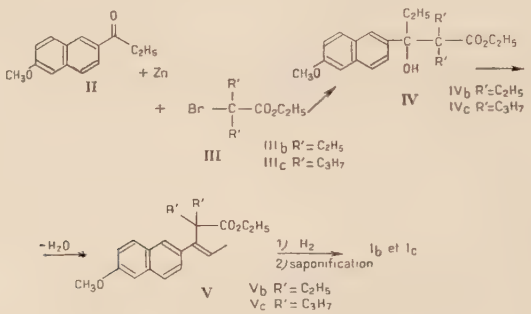
diéthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïque I*b* et dipropyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïque I*c*.

Nous disposions pour réaliser notre projet de deux procédés qui avaient antérieurement permis, en particulier, la synthèse de l'acide diméthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïque I*a* ([14]) :



I. — Premier procédé.

La réaction de Réformatsky, entre le propionyl-2 méthoxy-6 naphtalène II et un α-bromo αα-dialcoyl acétate d'éthyle III, devait nous conduire au carbinol-ester IV : dialcoyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoate d'éthyle à partir duquel on aurait pu atteindre, par déshydratation, l'ester éthylénique V : Δ^3 dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoate d'éthyle; ce dernier, par hydrogénation et saponification, devait conduire à l'acide I*b* ou I*c*.



Cette suite de réactions, qui a fait ses preuves dans un grand nombre de cas ([14]) ([17]) ([24]) ([25]) ([26]), s'est révélée inapplicable : nous n'avons jamais pu obtenir l'hydroxy-ester IV dans le cas où R′ est plus lourd que $—CH_3$.

En effet, dans les nombreux essais que nous avons tentés avec le bromo-diéthylacétate d'éthyle III ($R' = C_2H_5$) et le méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II nous n'avons pu, en aucun cas, isoler le carbinol-ester IV*b* ($R' = C_2H_5$) : diéthyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2)-3 pentanoate d'éthyle ou des produits en dérivant.

([25]) J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 271.
([26]) J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 574.

Ceci nous amène à envisager en détail les limitations que certaines données structurales imposent à la réaction de Réformatsky. Les données de la littérature concernant les réactions de Réformatsky utilisant des esters bromés tertiaires sont, à notre connaissance, extrêmement réduites. En dehors de l'α-bromo-isobutyrate d'éthyle on ne trouve dans la mise au point classique de R. L. Shriner (*Organic Reactions*) [27] qu'un seul exemple utilisant le méthyl-éthyl-bromacétate d'éthyle opposé dans cet unique cas au formaldéhyde [28].

En ce qui nous concerne, les raisons de nos échecs se résument dans l'alternative suivante : ou bien la réaction de condensation entre l'ester bromé et la cétone n'a pas lieu, ou bien l'hydroxy-ester formé est instable et régénère par clivage la cétone initiale. Nous envisagerons successivement ces deux hypothèses.

Première hypothèse : la condensation entre l'α-bromo-diéthyl-acétate d'éthyle III $R' = C_2H_5$ et la méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II n'a pas lieu. — Généralement, au cours des réactions de Réformatsky, le rendement de la condensation — pour une cétone donnée — diminue en fonction de l'accroissement de l'empêchement stérique des divers esters bromés qui lui sont opposés. Il en est de même lorsqu'un bromo-ester donné est mis en réaction avec différentes cétones ordonnées selon un ordre d'empêchement stérique croissant. On peut alors craindre, en tentant de condenser entre eux un ester bromé et une cétone suffisamment encombrés que la réaction soit difficile, voire même impossible.

1) Influence de l'encombrement stérique de l'ester bromé tertiaire sur sa réactivité. — *a*) La réactivité d'un ester bromé dépend en premier lieu de l'encombrement des radicaux situés sur le même carbone que le brome. En effet, d'une façon générale, l'allongement d'une chaîne ou l'introduction d'une seconde substitution en α gêne considérablement la condensation [29].

En ce qui concerne la réaction de Réformatsky pour diverses cétones, les rendements (avec le zinc) décroissent dans l'ordre :

$$CH_2Br - COOEt < CH_3 - CHBr - COOEt < (CH_3)_2CBr - COOEt$$

bromacétate d'éthyle, bromopropionate d'éthyle et bromo-isobutyrate d'éthyle.

On peut donc s'attendre, en ce qui nous concerne, à ce que la présence de deux radicaux — C_2H_5 dans la molécule du bromo-diéthylacétate

---

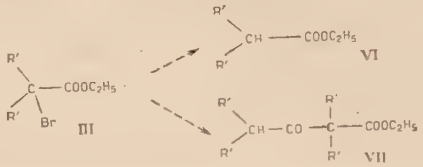
[27] *Organic Reactions*, 1re édition, John Whiley, New York, 1942, **1**, 20.
[28] E. Blaise et L. Marcilly, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 319.
[29] A. S. Hussey et M. S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3024.

d'éthyle assure un encombrement important, de beaucoup supérieur à celui du bromo-isobutyrate d'éthyle :

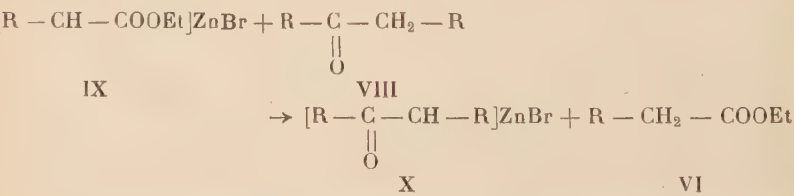
$$(CH_3)_2CBr - COOC_2H_5 \ll (C_2H_5)_2CBr - COOC_2H_5.$$

C'est ce que confirme la condensation, selon Blaise, du bromo-isobutyrate d'éthyle et du bromo-diéthylacétate d'éthyle sur un nitrile donné : le méthoxy-6 cyano-2 naphtalène (voir p. 1013). Nous verrons à ce propos que ces deux bromo-esters conduisent respectivement aux esters β-cétoniques dialcoylés avec des rendements qui sont entre eux comme 5 et 1.

b) L'absence de réactivité de l'ester bromé tertiaire en face du carbonyle qu'on lui offre a, en second lieu, pour conséquence l'apparition de réactions secondaires qui deviennent prépondérantes. Il se forme alors des dérivés tels que l'ester débromé VI et l'ester β-cétonique VII ([30]).



La formation de l'ester débromé VI survient, soit sous l'action du zinc seul sur l'ester bromé III ([29]), soit sous l'action de la cétone VIII sur le dérivé intermédiaire de la réaction de Réformatsky IX. Dans ce dernier cas, il se forme l'énolate de la cétone X et de l'ester VI (voir p. 1007) :



La formation de l'ester β-cétonique VII du type acétyldialcoyl acétate d'éthyle est due à la seule action du zinc ; par ailleurs la formation de cet ester β-cétonique croît avec l'encombrement selon la séquence déjà notée à propos de l'encombrement stérique des esters bromés ([29]).

2) Influence de l'encombrement stérique de la cétone sur sa réactivité. — De même que dans le cas des magnésiens, l'empêchement stérique au voisinage de la fonction carbonyle influe fortement sur

([30]) L. I. Smith et C. Guss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 804-806.

l'évolution de la condensation de Réformatsky, ainsi les aldéhydes réagissent plus aisément que les cétones. On sait, en effet, qu'au cours de l'action des magnésiens sur les cétones la condensation normale n'a pas toujours lieu Lorsque le groupe carbonyle ou le réactif de Grignard est très substitué, la vitesse de la réaction d'addition est considérablement réduite, tandis que les réactions secondaires, telle que l'énolisation de la cétone, entre autres, deviennent prépondérantes. L'énolisation est favorisée par l'empêchement stérique autour de la cétone : ainsi l'acétomésitylène s'énolise totalement sous l'action de l'iodure de méthyl-magnésium, alors que l'acétophénone, opposée à ce même réactif, subit principalement la réaction d'addition normale ([30]). L'énolisation est également favorisée par l'encombrement stérique du magnésien : le magnésien du chlorure de néopentyle, le $t - C_4H_9 - CH_2\,MgCl$ énolise la diisopropyl-cétone presque totalement, ce que ne fait pas l'iodure de méthyl-magnésium ([31]).

Il en est de même dans la réaction de Réformatsky. A ce propos Newman ([32]) a montré que seule l'énolisation intervient lors de la réaction du bromacétate d'éthyle sur l'acéto-mésitylène. Il se forme en effet de façon prépondérante de l'acétate d'éthyle. Ceci peut être expliqué par un mécanisme analogue à celui de l'énolisation des cétones sous l'action des organo-magnésiens :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-R' + ZnBrCH_2-COOEt$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-R' + MgICH_3 \rightarrow \left[R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHR'\right]MgI + CH_4$$

$$\rightarrow \left[R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CHR'\right]ZnBr + CH_3-COOEt$$

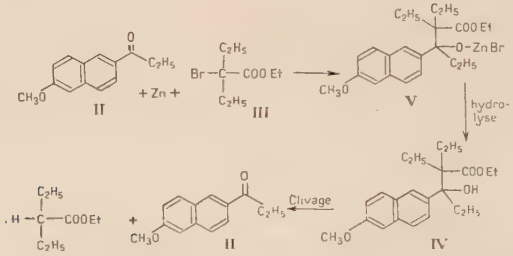
D'autre part, l'encombrement stérique du dérivé organo zincique — intermédiaire réactionnel de la réaction de Réformatsky — favorise parfois l'énolisation. Les résultats de Newman montrent que, lors de l'action sur la diméthyl-5.8 tétralone-1 de l'α-bromoacétate d'éthyle et de l'α-bromoisobutyrate d'éthyle, la proportion d'ester débromé correspondant, formé lors de la réaction, varie du simple au double ([29]).

En ce qui nous concerne, l'empêchement stérique du dérivé organozincique intermédiaire (formé à partir du diéthyl-bromo-acétate d'éthyle) pourrait alors favoriser l'énolisation de la cétone.

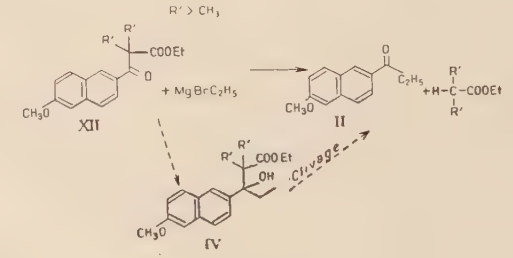
([31]) F. C. Whitmore et R. S. George, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1239-1242.
([32]) M. S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2131.

Dans le cadre de l'hypothèse formulée, l'échec de la réaction de Réformatsky entre le méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène et le bromo-diéthylacétate d'éthyle, pourrait résulter principalement des conséquences de l'encombrement stérique de ce dernier.

Seconde hypothèse : La réaction de Réformatsky a lieu mais l'hydroxy-ester formé, instable, se clive en redonnant la cétone initiale. — La presque totalité du zinc disparaissant au cours de la réaction on ne peut, *a priori*, rejeter la possibilité d'une condensation qui conduirait tout d'abord au dérivé organo-zincique V puis, après hydrolyse, à l'hydroxy-ester IV. L'échec de la réaction serait alors dû à l'instabilité de l'hydroxy-ester IV qui, dès sa formation, se scinderait en régénérant la cétone initiale II.



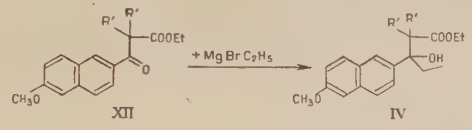
Un argument important en faveur d'un tel clivage, nous est fourni par les résultats obtenus ultérieurement lors de l'application du second procédé. Nous verrons, en effet, que l'action du magnésien du bromure d'éthyle sur un ester β-cétonique du type XII ($R' = C_2H_5$ ou C_3H_7) conduit non pas à l'hydroxy-ester attendu IV ($R' = C_2H_5$ ou C_3H_7) mais au méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II qui, lui, ne peut résulter que du clivage de cet hydroxy-ester.



Nous apporterons à ce propos d'autres arguments concernant l'instabilité des hydroxy-esters.

II. — Second procédé.

L'action du magnésien du bromure d'éthyle sur un dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle XII devait nous conduire au carbinol-ester IV : dialcoyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoate d'éthyle. A partir de cet hydroxy-ester, nous aurions pu atteindre les acides dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques I*b* et I*c* par l'application de la suite de réaction commune aux deux



XII*a* R′ = CH_3 IV*a* R′ = CH_3
XII*b* R′ = C_2H_5 IV*b* R′ = C_2H_5
XII*c* R′ = C_3H_7 IV*c* R′ = C_3H_7

procédés. Là encore cette méthode, qui a permis de préparer l'acide diméthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïque I*a* (R′ = CH_3) (¹⁴), ne s'applique plus dès que le radical R′ est supérieur à $-CH_3$. Nous n'avons jamais pu obtenir l'hydroxy-ester IV*b* ou IV*c*. Toutefois nous avons isolé un des produits de son clivage possible. Deux essais ont été effectués sur les esters β-cétoniques XII*b* R′ = C_2H_5 et XII*c* R′ = C_3H_7 et, dans les deux cas, le produit de l'hydrolyse par HCl ou $ClNH_4$ de ces essais a été soumis à la séparation chromatographique sur colonne d'alumine.

Nous avons pu, ainsi, chaque fois séparer la cétone II, les esters β-cétoniques de départ XII*b* ou XII*c*, et les produits de réduction de la fonction cétone de ces derniers les hydroxy-ester XI*b* ou XI*c* (diéthyl et dipropyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 propionates d'éthyle (*)).

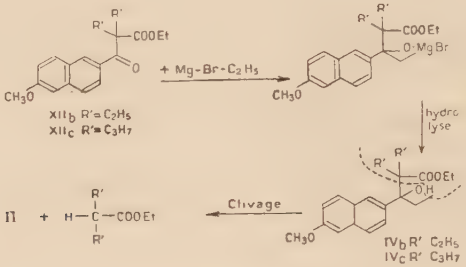
(*) Ces hydroxy-esters proviennent de la réduction des esters β-cétoniques XII*c* (R′ = C_3H_7) et XII*b* (R′ = C_2H_5) sous l'action du bromure d'éthyl-magnésium. Nous n'avons pas rencontré dans la littérature de données concernant la réduction de la fonction cétone d'un ester β-cétonique sous l'action d'un organo-magnésien ; la mise au point de Kharash ([33]) n'en fait pas état. Une telle réduction n'est cependant pas surprenante. On sait en effet que les cétones encombrées se réduisent en alcools secondaires sous l'action d'un organo-magnésien. Cette réduction est d'autant plus aisée que l'encombrement de la cétone est plus important ([34]).

([33]) M. S. Kharash et Otto Reinmuth, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*. Prentice Hall Inc. New York, 1954.

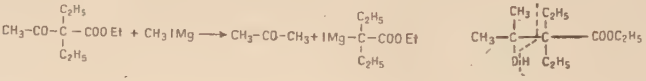
([34]) B. F. Landrum et Chas, T. Lester, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4954.

Il semble donc bien que l'échec de la méthode soit dû à l'instabilité de l'hydroxy-ester IV*b* ou IV*c* formé intermédiairement. En effet, la présence de méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II, en quantité notable dans le produit d'hydrolyse, autorise l'interprétation suivante : le bromure d'éthyl-magnésium réagit avec difficulté sur l'ester β-cétonique pour donner le dérivé organo-métallique dont l'hydrolyse fournit le carbinol-ester IV.

La scission de ce composé s'effectuerait en conduisant à la cétone II que l'on retrouve en fin de réaction.



Une telle coupure n'est pas sans précédent : l'action du bromure de méthyl-magnésium sur l'acétyl-diéthylacétate d'éthyle conduit à l'acétone et au diéthyl-acétate d'éthyle ([35]) ; d'après Courtot ([36]), la molécule d'ester β-cétonique se couperait sous la seule action du bromure de méthyl-magnésium selon le schéma :



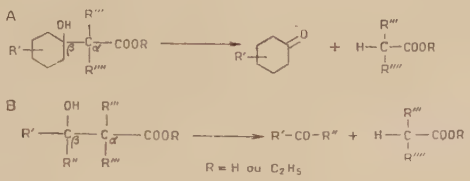
Il paraît plus vraisemblable d'admettre dans ce cas également la formation intermédiaire d'un carbinol-ester instable.

Nous apporterons d'ailleurs quelques arguments supplémentaires en faveur de cette hypothèse.

Scission des hydroxy-esters et des hydroxy-acides. — Les β-hydroxy-esters substitués du type A — obtenus par action des esters bromés sur des cyclanones — du type B, obtenus par action des esters bromés sur des aldéhydes ou des cétones aliphatiques, et les hydroxy-acides correspondants sont fréquemment instables et subissent un clivage au niveau

([35]) V. Grignard, *C. R. Acad. Sci.*, 1902, **134**, 849.
([36]) V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, 1re édition, Masson et Cie, 1937, **5**, 446.

de la liaison $C_\alpha - C_\beta$ pour conduire à un aldéhyde ou à une cétone et à un ester ou à un acide.



Ce clivage peut survenir soit sous l'action des bases, soit sous l'action de la chaleur.

Clivage sous l'action des bases. — Wallach ([37]), le premier, a observé que les hydroxy-esters du type A obtenus par réaction de Réformatsky se clivent plus ou moins aisément, selon leur structure, au cours de leur saponification alcaline. Les hydroxy-esters conduisent à un mélange en proportion variable d'hydroxy-acide attendu et de produits résultant de la scission de l'hydroxy-ester. Ainsi les hydroxy-esters cycliques du type A : les α-cyclohexanol, les α-cyclopentanol-acétate d'éthyle et propionate d'éthyle, pour lesquels le clivage n'est pas prépondérant, se saponifient en donnant avec d'assez bons rendements les hydroxy-acides correspondants. Par contre, l'α-(méthyl-3 cyclohexanol) isobutyrate d'éthyle se clive totalement au cours des essais de saponification.

Quoique le clivage des hydroxy-esters soit connu depuis de nombreuses années, il n'a jamais été tenté, à notre connaissance, d'essais systématiques en vue d'établir les rapports existants entre la facilité de clivage et la structure de ces composés.

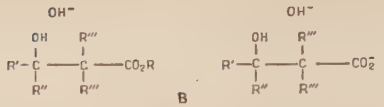
Toutefois, il est actuellement reconnu que le clivage des β-hydroxy-esters est catalysé par les bases et s'effectue avant saponification. En effet, en présence d'une solution alcaline, les esters se coupent toujours plus rapidement que les acides correspondants. Ces derniers, dans les mêmes conditions, se clivent parfois difficilement ([38]) ([39]).

Rondestvedt ([39]) interprète ces faits comme suit : lors de l'action des bases sur les β-hydroxy-esters et sur les hydroxy-acides du type B, l'ion hydroxyle OH^- s'approcherait beaucoup plus facilement de l'hydroxy-ester neutre que de l'anion.

([37]) O. Wallach, *Ann. Chem.*, 1900, **314**, 150 ; 1908, **360**, 31 ; 1909, **365**, 259 ; J. V. Braun, *Ann. Chem.*, 1900, **314**, 168.

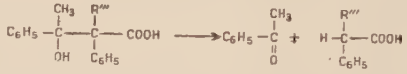
([38]) L. Canonica et F. Pelizzoni, *Gazz. chim. ital.*, 1954, **84**, 556 et références citées.

([39]) C. S. Rondestvedt et M. E. Rowley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3804 et références citées.



B

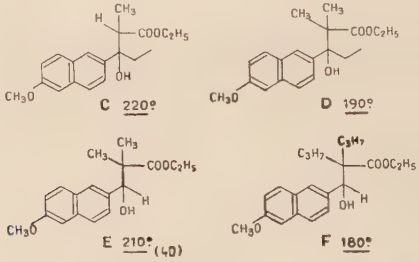
Cet auteur a, le premier, apporté des résultats quantitatifs concernant les rapports existants entre la vitesse de clivage et la structure de divers β-hydroxy-acides du type B sous l'action d'une base. Il a montré notamment que les variations portant sur un radical en α de la fonction acide avaient une incidence très remarquable sur la vitesse de coupure. Ainsi, pour les hydroxy-acides tels que les acides alcoyl-1 phényl-1 hydroxy-2 naphtyl-2 butanoïques, la vitesse de clivage décuple lorsque R''' passe de la valeur — H à la valeur — C_2H_5.



Cette augmentation de la vitesse de clivage a pour origine l'accroissement des compressions stériques dues à l'introduction de C_2H_5.

Clivage sous l'action de la chaleur. — Les β-hydroxy-esters se clivent facilement sous l'effet de la chaleur, les β-hydroxy-acides subissent le clivage, mais bien souvent ils se décarboxylent ([38]) ([40a]) ([40b]).

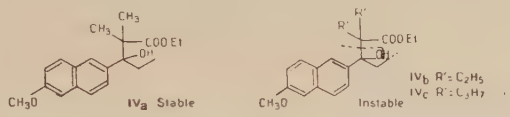
En ce qui nous concerne nous avons déterminé la température à laquelle débute le clivage des quatre β-hydroxy-esters : C, D, E, F, diversement substitués en α ou en β, répartis en deux couples d'alcools tertiaires, CD, et d'alcools secondaires EF. Nous avons remarqué, pour chacun de ces couples, que l'hydroxy-ester le plus fortement substitué en α se clive à une température inférieure à la température pour laquelle s'effectue la scission du second (*).



([40]) *a*) A. Horeau et A. Ormancey, *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 826 ; *b*) E. Lederer, V. Portelance et K. Serk-Hanssen, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 414 et références citées.

(*) Par coupure, les hydroxy-esters C et D donnent une cétone : la propionyl-2 méthoxy-6 naphtalène et un acétate d'éthyle substitué, les hydroxy-esters E et F donnent l'aldéhyde méthoxy-6 naphtoïque-2 et, également, un acétate d'éthyle substitué.

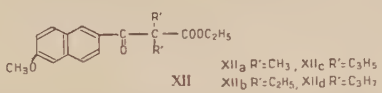
D'après ces résultats, on peut admettre que le remplacement des deux — CH_3 de l'hydroxy-ester stable diméthyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoate de méthyle IV*a*, par des radicaux $R' = C_2H_5$ ou C_3H_7 puisse diminuer considérablement la stabilité de ces composés. L'accroissement des compressions stériques résultant de la présence de ces deux radicaux $R' = C_2H_5$ ou C_3H_7 faciliterait la coupure qui pourrait survenir au cours de l'hydrolyse.



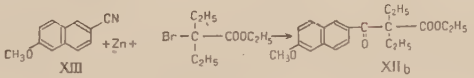
Quoi qu'il en soit, nous décrirons l'obtention des esters β-cétoniques XII que nous avions préparés dans l'espoir d'aboutir par cette voie aux acides dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques I*b* et I*c*.

B. — PRÉPARATION DES DIÉTHYL-2.2 ET DIPROPYL-2.2 (MÉTHOXY-6′-NAPHTOYL-2′) ACÉTATES D'ÉTHYLE XII*b* et XII*d*.

Nous avons pu préparer les céto-esters XII par l'emploi de trois méthodes différentes. Nous nous proposons de présenter séparément chacune d'elles et de souligner leurs particularités.



Méthode I : Réaction selon Blaise (41) du méthoxy-6 cyano-2 naphtalène XIII sur le bromo-diéthyl acétate d'éthyle. — Ce procédé a déjà été décrit par Horeau et Jacques (14) lors de la préparation de l'ester β-cétonique diméthylé, XII*a* $R' = CH_3$. Toutefois il s'est révélé moins fructueux lorsqu'on emploie à la place du bromo-isobutyrate d'éthyle, le bromo-diéthyl acétate d'éthyle. Le rendement en céto-ester qui est de 70 p. 100 pour XII*a* $R' = CH_3$ tombe à 15 p. 100 pour XII*b* $R' = C_2H_5$.



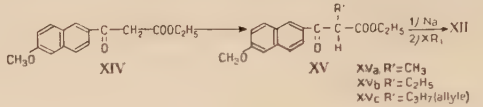
Il eût donc été vain d'essayer de préparer par cette méthode, le céto-ester dipropylé XII*d* $R' = C_3H_7$. A la suite de ces difficultés, nous avons été amenés à utiliser deux nouvelles méthodes.

Nous nous sommes tout d'abord assurés des possibilités de chacune

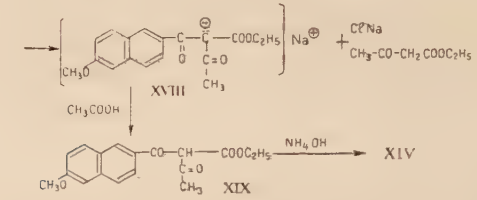
(41) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 58.

d'elles en préparant le dérivé diméthylé XII*a* déjà obtenu par Horeau et Jacques, suivant la première méthode ([41]).

Méthode II : Alcoylations successives du méthoxy-6 naphtoyl-2 acétate d'éthyle XIV. — Le méthoxy-6 naphtoyl-2 acétate d'éthyle XIV a été



obtenu par une méthode analogue à celle employée par Weizmann et Falkner ([42]) dans un cas plus simple. Le chlorure de l'acide méthoxy-6 naphtoïque-2 XVI ([43]) réagit sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle XVII en donnant le dérivé sodé du méthoxy-6 naphtoyl-2 acétylacétate d'éthyle XVIII, à partir duquel on obtient le dicéto-ester peu stable XIX : méthoxy-6 naphtoyl-2 acétate d'éthyle que l'on transforme rapidement, par traitement à l'ammoniaque, en méthoxy-6 naphtoyl-2 acétate d'éthyle XIV. Il se forme également au cours de cette réaction, en faible proportion, l'amide de l'acide méthoxy-6 naphtoïque-2.



La monoalcoylation de ce céto-ester XIV, c'est-à-dire le remplacement d'un seul des hydrogènes actifs est relativement facile et peut se faire dans l'alcool absolu, en faisant réagir sur le céto-ester l'éthylate de sodium en quantité calculée, puis un halogénure d'alcoyle.

On peut ainsi fixer très facilement les groupements méthyle XV*a*, allyle XV*c*, et, avec un rendement moindre, le groupement éthyle XV*b*. L'alcoylation par un deuxième substituant est beaucoup plus délicate. Le dérivé monoalcoylé en solution dans le toluène est sodé par le sodium métallique pulvérisé et laminé au cours de l'attaque. Après réaction totale on fait réagir un halogénure d'alcoyle : le rendement

([42]) C. Weizmann et B. Falkner, *Chem. Soc.*, 1906, 122.
([43]) K. Fries et K. Schimmel-Schmidt, *Ber.*, 1925, **58**, 2840.

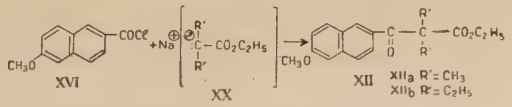
dépend de la vitesse de réaction, elle-même déterminée par la mobilité variable de l'halogène de l'halogénure d'alcoyle.

Ainsi nous avons pu préparer, avec des rendements très convenables, les céto-esters XII*a* et XII*c*, en profitant de la grande mobilité de l'halogène dans l'iodure de méthyle et dans le bromure d'allyle.

L'ester β-cétonique diéthyle XII*b* n'a pu être obtenu par cette méthode. Les dérivés propylés XII*d* qu'on ne pouvait obtenir directement en utilisant des halogénures de propyle peu réactifs, ont été obtenus par hydrogénation des dérivés allylés XII*c* correspondants.

Méthode III : Action du chlorure de l'acide méthoxy-6 naphtoïque-2 XVI sur divers acétates d'éthyle disubstitués et sodés XX. — Suivant le procédé Hauser et Hudson ([44]) les dérivés sodés des acétates d'éthyle disubstitués XX sont obtenus en solution éthérée par action, sur les acétates disubstitués correspondants, d'une solution de triphénylméthylsodium ([45]).

Après une durée de contact variable (10 minutes pour l'isobutyrate d'éthyle et 4 heures et demi pour le diéthylacétate d'éthyle ([44]), on fait réagir le chlorure d'acide XVI en solution benzénique.



XVI XX XII XIIa R' = CH3 XIIb R' = C2H5

Cette méthode nous paraît générale puisque les acétates disubstitués sont toujours accessibles.

Cependant le produit final doit être séparé, par chromatographie, du triphénylméthane qui se forme dans la réaction. Ce procédé ne convient donc pas pour la préparation de grandes quantités.

Nous avons obtenu, par cette méthode, les dérivés diméthylé XII*a* et diéthylé XII*b* ; ce dernier a été obtenu avec un rendement nettement supérieur à celui fourni par la première méthode.

Le tableau de la page suivante résume les résultats que nous avons obtenus, par ces divers procédés, dans la préparation des (méthoxy-6′-naphtoyl-2′) acétates d'éthyle substitués XII et XV (*).

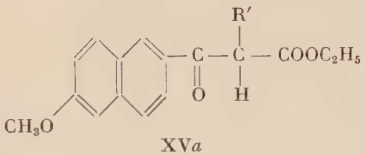
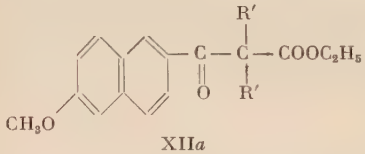
([44]) B. E. Hudson, J. R. et C. R. Hauser, *Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3157 et 3159.

([45]) *Organic Syntheses*, 1939, **19**, 83.

(*) Nous avons en outre préparé, par ces méthodes, d'autres di-alcoyl-2,2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétates d'éthyle pour lesquels les deux radicaux R′ ne sont pas identiques ([46]).

([46]) R. Gay et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 622.

Tableau

Désignation des produits	R′	Méthodes employées	Rendements (p. 100)
 XV*a*	$-CH_3$	II	80
XV*b*	$-C_2H_5$	II	70
XV*c*	$-CH_2-CH=CH_2$	II	95
 XII*a*	$-CH_3$	I II III	70 (14) 62 50
XII*b*	$-C_2H_5$	I II III	15 0 31
XII*c*	$-CH_2-CH=CH_2$	II	70
XII*d*	$-CH_2-CH_2-CH_3$	Hydrogénation de XII*c*	

Partie expérimentale.

Réaction de Réformatsky entre le méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II et l'α-bromodiéthylacétate d'éthyle III*b*. — 10,7 g de méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II (1/20 de molécule), 11 g d'α-bromodiéthylacétate d'éthyle III*b*, 3,3 g de zinc en planures dans 100 cm³ de benzène anhydre sont chauffés 1,30 h à reflux. Après refroidissement, le produit de la réaction est hydrolysé par 200 cm³ d'eau glacée contenant 20 cm³ d'acide sulfurique concentré. On lave à l'eau la couche benzénique, décante, sèche et évapore le solvant. On obtient 14 g d'une huile brute qui, reprise par 75 cm³ d'éther de pétrole Eb : 40°-50°, abandonne 4 g de cétone initiale II. La liqueur mère, après évaporation du

solvant, donne 10 g d'huile. Cette huile a été soumise à divers essais, dans le but de mettre en évidence la présence de l'hydroxy-ester IV*b* ou d'un produit en dérivant, tel que l'acide éthylénique correspondant à l'ester V*b*. Tous ces essais ont été vains.

Essais de déshydratation : si l'hydroxy ester IV*b* est présent au sein du produit de la réaction sa déshydratation en ester éthylénique VI*b* suivie d'une saponification devrait nous permettre d'atteindre l'acide éthylénique V*b* (C_2H_5 remplacé par H).

A cet effet, 3 g de l'huile précédemment obtenue sont chauffés 2 heures au bain-marie avec 10 cm³ d'acide formique (*). Après élimination de l'acide formique sous vide, le produit obtenu est saponifié par chauffage pendant 2,30 h à reflux, avec 50 cm³ de méthoxy-éthanol et 10 cm³ de lessive de soude à 36° Bé.

Après refroidissement on dilue à l'eau, extrait les produits neutres à l'éther et précipite la couche aqueuse par l'acide chlorhydrique. On obtient 0,4 g d'un acide impur F = 130°-140° qui, décoloré au noir animal et recristallisé, donne 0,3 g de cristaux prismatiques F = 149°-150°.

Ce corps n'est pas l'acide éthylénique attendu V*b* (C_2H_5 remplacé par H), l'analyse, la masse moléculaire et le spectre d'absorption dans l'ultra-violet le confirment. La structure de ce composé a été démontrée ultérieurement par J. Jacques et coll. ([47]) ; il s'agit de l'acide diéthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′)-3 butyrique.

Les produits neutres de cette première saponification sont traités en tube scellé à 130°-135° avec 5 cm³ de lessive de soude et 25 cm³ de méthoxy-éthanol pendant 40 heures. Après reprise par l'eau et acidification on ne décèle aucune trace d'acide.

Essais de séparation chromatographique. — 3 g d'huile brute fournie par la réaction de Réformatsky ont été chromatographiés sur alumine ; aucune des fractions obtenues ne correspond à l'hydroxy-ester IV*b*.

ACTION DU MAGNÉSIEN DU BROMURE D'ÉTHYLE SUR LE DIÉTHYL-2.2 (MÉTHOXY-6′ NAPHTOYL-2′) ACÉTATE D'ÉTHYLE XII*b*. — *Obtention du diéthyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 propionate d'éthyle*, XI*b*, ($C_{20}H_{28}O_4$). — A une solution de 0,8 g de céto-ester XI*b* dans 3,6 cm³ de benzène anhydre refroidie au bain de glace, on introduit peu à peu et en agitant 4,2 cm³ d'une solution éthérée de bromure d'éthyl-magnésium (préparée à partir de 0,618 g de magnésium, 30 cm³ d'éther et 3,6 cm³ de C_2H_5Br).

(*) D'autres essais de déshydratation ont été tentés avec le bisulfate de potassium, l'HCl et la pyridine, ils sont également infructueux.

([47]) J. JACQUES, A. MARQUET et C. HATTIER, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 905.

On chauffe après la fin de l'introduction pendant une demi-heure à reflux. Après refroidissement on jette le produit de la réaction dans une solution glacée de chlorure d'ammonium. Après lavage, séchage sur SO_4Na_2 anhydre et évaporation des solvants, on obtient 0,8 g d'une huile incolore incristallisable.

Cette huile, en solution dans l'hexane, est chromatographiée sur 15 g d'alumine préparée selon Brockmann (activité IV).

1 : 20 cm³ hexane	0,250 g. non cristallisé.
2 : 40 cm³ hexane	0,095 g. non cristallisé.
3 : 120 cm³ hexane	0,095 g. F = 105° 106°.
4 : 60 cm³ cyclohexane	0,035 g. F = 107°-108°.
5 : 20 cm³ cyclohexane benzène-3.1	0,025 g. F = 105°-106°.
6 : 60 cm³ cyclohexane benzène-1-1	0,085 g. non cristallisé.
7 : 40 cm³ benzène	0,045 g. non cristallisé.
8 : 60 cm³ benzène	0,080 g. F = 61° 63°.
9 : 40 cm³ benzène	0,000 g.

La fraction 1 est constituée par un mélange de céto-ester initial XI*b* et de méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II Cette fraction, chromatographiée une seconde fois, fournit le céto-ester initial pur, F = 44°.

Les fractions 3, 4 et 5 sont constituées par de la méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II. Une partie recristallisée ne donne pas d'abaissement à l'épreuve du point de fusion mélangée avec un échantillon pur, F = 109°-110°.

La fraction 8 recristallisée dans l'éther de pétrole léger donne 60 mg de cristaux prismatiques incolores de diéthyl-2 2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 propionate d'éthyle XI*b*, F = 63°-64°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 72,7 ; H, 7,9. — Tr. : C, 72,6 ; H, 7,85.

Action du magnésien du bromure d'éthyle sur le dipropyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle XII*c*. — *Obtention du dipropyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 propionate d'éthyle*, XI*c* ($C_{22}H_3O_4$). — A une solution de 0,55 g de céto-ester XI*c*, F = 84°-85°, dans 3,6 cm³ de benzène anhydre, on introduit peu à peu et en agitant 2,5 cm³ d'une solution éthérée de bromure d'éthyle magnésium préparée comme précédemment. On chauffe après la fin de l'introduction, pendant une demi-heure, à reflux. Après refroidissement on jette le produit de la réaction dans une solution glacée de chlorure d'ammonium. Après lavage, séchage sur SO_4Na_2 et évaporation des solvants, on obtient 0,55 g d'une huile incolore incristallisable.

Cette huile, en solution dans l'hexane, est chromatographiée sur 15 g d'alumine préparée selon Brockmann (activité IV).

1 : 60 cm³ hexane	0,145. F = 84°-85°.
2 : 20 cm³ hexane	0,021 non cristallisé.
3 : 100 cm³ hexane	0,070. F = 108°-109°.
4 : 60 cm³ hexane cyclohexane-1.1 5 : 20 cm³ cyclohexane	0,022. F = 103°-105.
6 : 20 cm³ benzène cyclohexane-1.2	0,021. F = 103°-105°.
7 : 20 cm³ benzène cyclohexane-1.1	0,024 non cristallisé.
8 : 20 cm³ benzène	0,034 non cristallisé.
9 : 40 cm³ benzène	0,110. F = 61°-63°.
10 : 40 cm³ benzène	0,005.

La fraction 1 est constituée par du céto-ester initial XIIc. Les fractions 3, 4, 5, 6 sont constituées par du méthoxy-6 propionyl-2 naphtalène II. Une portion recristallisée ne donne pas d'abaissement à l'épreuve du point de fusion mélangée avec un échantillon pur, F = 109°-110°. La fraction 9 est constituée par le dipropyl-2.2 hydroxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 propionate d'éthyle XIc.

Cette fraction, recristallisée dans l'éther de pétrole léger, donne 80 mg de cristaux prismatiques incolores, F = 64°-65°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,7 ; H, 8,44. — Tr. : C, 73,3 ; H, 8,4.

Ce composé chauffé progressivement, commence à se scinder vers 190° (la coupure est totale à 230°) en donnant l'aldéhyde méthoxy-6 naphtoïque-2 qui a été caractérisé par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone, F = 281°-282°. Ce dérivé est identique à celui préparé à partir d'un échantillon pur d'aldéhyde méthoxy-6 naphtoïque-2, F = 79°.

Détermination de la température à laquelle débute la scission des divers hydroxy-esters C, D, E et F. — Cette détermination a été effectuée à l'aide d'un appareil à point de fusion à bain d'acide sulfurique concentré. L'échantillon est introduit dans un tube de verre à paroi mince (d'un diamètre de 3 mm) ; le tube est étiré, puis sectionné. On l'introduit dans l'appareil à point de fusion et élève progressivement la température du bain d'acide sulfurique. On note la température indiquée par le thermomètre lorsque apparaissent les premières bulles de vapeur provenant de la scission de l'hydroxy-ester.

Préparation des dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′)-2 acétates d'éthyle. — Dans ce qui suit nous ne décrirons pas la partie expérimentale relative à la préparation de ces composés.

Le lecteur se reportera à la publication détaillée, relatant cette étude, que nous avons faite antérieurement. R. Gay et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, **20**, 622-626.

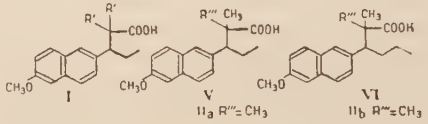
XIV : (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle — $C_{18}H_{20}O_4$ — page 624.
XV*a* : méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle — $C_{19}H_{22}O_4$ — page 624.

XV*b* : éthyl-2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle — $C_{18}H_{20}O_4$ — page 625.
XV*c* : allyl-2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle — $C_{19}H_{20}O_4$ — page 625.
XII*a* : diméthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle — $C_{18}H_{20}O_4$ — pages 623 et 625.
XII*b* : diéthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle — $C_{20}H_{24}O_4$ — pages 624 et 625.
XII*c* : diallyle-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2′) acétate d'éthyle — $C_{22}H_{24}O_4$ — page 625.
XII*d* : dipropyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtoyl-2) acétate d'éthyle — $C_{22}H_{28}O_4$ — page 626.

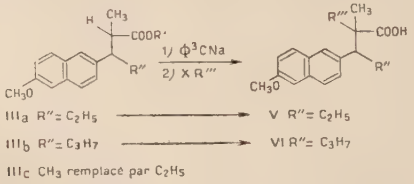
CHAPITRE II

ACIDES MÉTHYL-2 ALCOYL-2 (MÉTHOXY-6′ NAPHTYL-2′)-3 PENTANOÏQUES (V) ET MÉTHYL-2 ALCOYL-2 (MÉTHOXY-6′ NAPHTYL-2′)-HEXANOÏQUES (VI)

Nous avons exposé, dans le chapitre précédent, les difficultés que nous avons rencontrées lors de nos tentatives de préparation, par les méthodes classiques, des acides du type I : acides dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques (où les deux radicaux alcoyles sont identiques et plus lourds que — CH_3.



Nous avons alors orienté nos recherches vers la mise au point d'une méthode de préparation entièrement différente des précédentes et qui nous a permis finalement d'aboutir aux acides du type V et VI.



Nous avons utilisé avec profit une méthode de synthèse reposant sur l'alcoylation des esters α monosubstitués (facilement accessibles) par traitements successifs par le triphénylméthylsodium et un halogénure d'alcoyle XR'''. Dans ces conditions les esters α monométhylés du type III*a* ou III*b* $R' = CH_3$ conduisent aux esters méthyliques des acides V ou VI. Avec la préparation de ces acides, pour lesquels R'' peut avoir les valeurs : C_2H_5 ou C_3H_7 et R''' les valeurs C_2H_5, C_3H_7, C_3H_5 (allyle), nous avons pu réaliser l'essentiel de notre programme initial.

Cette méthode nous a permis également de préparer les acides II*a* (ou I $R' = CH_3$) et II*b* connus, qui sont plus accessibles par les méthodes classiques dans la série allénolique [14]. Cependant cette méthode ne semble pas applicable à la préparation des acides du type I ($R' = C_2H_5$). En effet, nous n'avons pas réussi, jusqu'à présent, l'alcoylation de l'ester III*c* pour lequel le radical méthyle en α de la fonction ester est remplacé par un radical éthyle.

Avant d'exposer la préparation de nos acides (V ou VI), nous nous proposons de passer brièvement en revue les données de la littérature concernant l'alcoylation des esters α substitués.

Généralités sur l'alcoylation des esters.

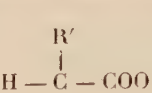
On sait qu'un atome d'hydrogène, lié à un atome de carbone adjacent à une fonction carbonyle est activé par cette dernière. Il peut en résulter une mobilité variable de cet hydrogène ; elle peut être très grande dans le cas des hydrogènes portés par le carbone compris entre les fonctions ester et cétone des esters-β cétoniques, faible dans le cas des cétones aromatiques ou aliphatiques et très faible ou nulle dans le cas des esters αα-disubstitués qui précisément nous occupent.

Agents de métallation utilisés lors de l'alcoylation des esters. — Il ressort des études effectuées en série aliphatique et alicyclique que le triphényl-méthylsodium est actuellement un des rares agents capables d'ioniser l'atome d'hydrogène situé en α d'une fonction ester en donnant le composé sodé intermédiaire dont la structure prête à diverses interprétations.

Les amidures de sodium et de potassium, agents d'ionisation aussi puissants que le triphénylméthylsodium, donnent avec les esters, des amides. Cette réaction secondaire abaisse considérablement le rendement en esters trialcoylés. Toutefois des études très récentes ont montré que, lors de l'emploi des amidures alcalins, il est possible d'éviter toute formation d'amide en utilisant, par exemple, des esters VII pos-

sédant un groupe alcoxy-tertiaire R''' trisubstitué du type : $-C(C_2H_5)_3$ ([48]).

Alcoylation d'esters simples : αα-disubstitués dérivés de l'acétate d'éthyle :



VII

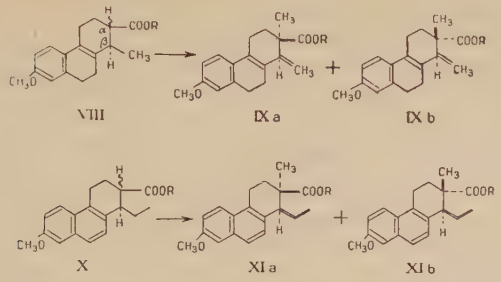
Schlenk et ses collaborateurs ([49]) ont les premiers alcoylé des esters de l'acide diphényl-acétique (VII, $R' = R'' = C_6H_5$) en les traitant successivement par le triphénylméthylsodium, puis par un halogénure d'alcoyle. Hudson et Hauser ([50]) ont étudié, par ce même procédé, l'alcoylation d'esters variés : isobutyrate d'éthyle (VII : $R' = R'' = CH_3$, $R''' = C_2H_5$), méthyléthylacétate d'éthyle (VII : $R' = CH_3$, $R'' = R''' = C_2H_5$), et isovalérate d'éthyle (VII : $R' = H$, $R'' = (CH_3)_2CH-$, $R''' = C_2H_5$). Après sodation de l'ester par la quantité équimoléculaire de triphénylméthylsodium, ils ont fait réagir différents halogénures d'alcoyles et obtenu des rendements satisfaisants en esters trialcoylés, pour la plupart compris entre 33 et 61 p. 100.

La faiblesse de certains de ces rendements provient entre autres de la condensation sur eux-mêmes de certains esters sous l'action catalytique du $(\Phi)_3$ CNa, et, pour cette raison, la quantité théorique de cet agent sodant doit être utilisée ; de plus le temps de contact avec l'agent de sodation doit être très court ([44]). Ce n'est toutefois pas le cas du diéthyl-acétate d'éthyle ([44]) et, nous le verrons, de nos esters III.

Alcoylation d'esters αα-disubstitués possédant un squelette hydrophénanthrénique VIII et IX. — La méthylation de ces deux esters VIII et IX présente, nous le verrons, une grande analogie avec l'alcoylation de nos propres esters III.

Hogg ([51]) et Johnson ([52]) ont méthylé respectivement les esters VIII et IX, dont les configurations ne sont pas connues (*), en les traitant successivement par le triphénylméthylsodium et l'iodure de méthyle.

([48]) C. R. Hauser et W. J. Chambers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 3837.
([49]) W. Schlenk, H. Hillemann et I. Rodloff, *Ann. Chem.*, 1931, **487**, 135.
([50]) B. E. Hudson, J. et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2457.
([51]) J. A. Hogg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 161.
([52]) W. S. Johnson et R. P. Graber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 925.
(*) Selon J. Heer et K. Miescher les radicaux COOR et C_2H_5 seraient probablement « cis » dans le racémique X ([53]).
([53]) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 179.



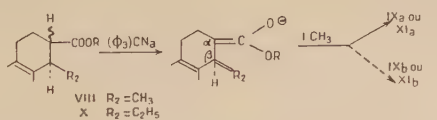
A partir d'un seul des deux racémiques de l'ester VIII ou de l'ester IX il a été obtenu, en proportions très différentes, les deux esters α-méthylés racémiques possibles.

Ainsi un ester racémique pur de formule VIII conduit au mélange des deux esters méthylés racémiques IX (environ — 95 p. 100 IX*a* et 5 p. 100 IX*b*) ; de même un ester racémique pur de formule X fournit les deux esters méthylés racémiques de formule XI (environ 80 p. 100, XI*a* et 20 p. 100, XI*b*).

Dans les deux cas, les esters obtenus en forte proportion (IX*a* et XI*a*) posséderaient la même configuration ([54]).

Les auteurs de ces travaux ne proposent pas de mécanismes interprétant ces résultats.

Cependant, d'après la configuration des esters IX*a* et XI*a* qui prédominent (où les radicaux préexistants, | — COOR et — CH_3 | ou | — COOR et — C_2H_5 |, occupent finalement, l'un par rapport à l'autre, une configuration *cis*), on voit que la méthylation s'effectue de préférence, perpendiculairement au plan moyen de la molécule, du côté le moins encombré.



Par analogie avec nos propres interprétations concernant le déroulement stérique de l'alcoylation des esters III (voir p. 1041) nous pourrions expliquer ces résultats en envisageant tout d'abord la formation, sous l'action de $(\Phi)_3$ CNa, d'un ion énolate plan unique ne possédant qu'un seul centre d'asymétrie C_β.

La fixation du radical — CH_3 serait contrôlée cinétiquement par l'encombrement dû aux substituants portés par le carbone C_β. Elle

---

([54]) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1948, **31**, 1289.

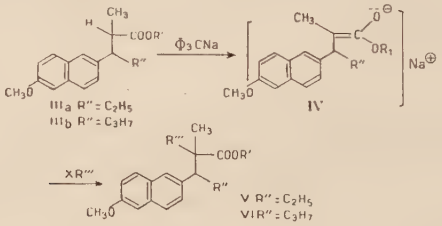
s'effectuerait de préférence de l'arrière vers l'avant du plan de l'ion (côté de l'hydrogène porté par le carbone C_β) pour conduire (après retour au carbone tétraédrique) aux esters IX*a* ou XI*a* prédominants. Toutefois elle demeurerait possible de l'autre côté du plan de l'ion (côté du radical R″ porté par le carbone C_β) et conduirait aux esters IX*b* ou XI*b*, qui se forment effectivement en moindre proportion.

L'alcoylation de l'ester VIII s'effectue avec un bon rendement lorsque l'on utilise une quantité équimoléculaire d'agent sodant. Par contre, lors de l'alcoylation de l'ester X, l'emploi du triphénylméthylsodium en quantité équimoléculaire conduit à un rendement très faible. Celui-ci devient bon lorsqu'on utilise une quantité double de l'agent de sodation ([52]).

Préparation des acides allénoliques $\alpha\alpha_\beta$-trisubstitués

(V et VI R′ = H).

A. **Alcoylation des esters α-monosubstitués du type III : Méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoate de méthyle III*a* et méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 hexanoates de méthyle III*b*.** — L'action du triphénylméthylsodium en excès notable (deux fois la quantité théorique) sur un des esters du type III conduit au dérivé sodé IV, lequel par condensation avec un halogénure d'alcoyle XR‴ donne un ester disubstitué (V ou VI) R′ = CH_3.



Les esters α-monosubstitués III, dont nous décrirons plus loin la préparation, existent sous forme de deux racémiques qu'il est inutile de séparer en isomères purs avant le traitement par le triphénylméthylsodium. En effet traité par ce dernier réactif l'un ou l'autre racémique donne un dérivé sodé unique IV, qui ne possède plus qu'un seul centre d'asymétrie et dont l'hydrolyse ou l'alcoylation (à l'exclusion de la méthylation) conduit au mélange des deux esters racémiques αα-disubstitués (V ou VI, R′ = CH_3) par suite de la réapparition du deuxième centre d'asymétrie.

Le produit brut de la réaction d'alcoylation est composé d'un mélange d'esters $\alpha\alpha\beta$-trisubstitués (V ou VI, $R' = CH_3$), d'esters $\alpha\beta$-disubstitués de départ (III) de triphénylméthane et d'un alcoyltriphénylméthane provenant de la condensation de l'halogénure d'alcoyle XR''' sur le triphénylméthylsodium en excès (*).

Les esters $\alpha\alpha\beta$-trisubstitués (V ou VI) sont séparés de ce produit brut, sous forme d'acides par traitement avec une solution aqueuse de soude dans le méthoxy-éthanol à ébullition.

Cependant une partie de l'ester initial III a échappé à l'alcoylation. Pour l'éliminer du mélange réactionnel, nous avons mis à profit le fait que ces esters III sont facilement saponifiables alors que les esters V ou VI ne le sont que très difficilement parce que plus encombrés que les premiers.

Effectivement une saponification de courte durée (40 minutes) élimine la totalité de l'ester III Les esters V ou VI sont, après dilution à l'eau de la solution alcaline, extraits à l'éther en compagnie des dérivés du triphénylméthane tandis que la solution aqueuse retient le sel de sodium correspondant à l'ester III. L'extrait éthéré précédent est alors soumis à une saponification de longue durée (20 heures). La solution alcaline, après dilution à l'eau, extraction à l'éther et acidification, donne la totalité des acides, V ou VI $R' = H$, recherchés.

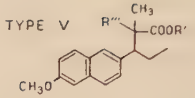
Séparation des deux racémiques des acides du type V et VI, $R' = H$. — Les deux acides racémiques correspondant aux acides du type V ou VI ($R' = H$) ne peuvent en aucun cas être séparés par cristallisation. Il était cependant important d'isoler ces acides racémiques à l'état de pureté, notamment pour l'étude comparative de leurs propriétés physiologiques. Nous avons pu les obtenir purs par saponification de leur ester méthylique correspondant, les deux esters racémiques étant séparables par chromatographie. A cet effet le mélange brut des deux acides racémiques (V ou VI, $R' = H$) est estérifié par le diazométhane, puis chromatographié sur colonne d'alumine (activité IV). L'hexane élue le premier ester racémique et le cyclohexane élue le second ester racémique plus retenu sur la colonne d'alumine.

Pour la commodité de cet exposé, nous conviendrons d'appeler « A » le premier ester racémique obtenu en tête de la séparation chromatographique et « B » le second ester racémique.

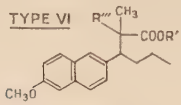
Les acides racémiques correspondants obtenus par saponification seront appelés respectivement acide racémique « A » et acide racémique « B » (voir tableaux p. 1026).

Toutefois la séparation chromatographique n'est pas quantitative. Nous avons obtenu des fractions renfermant des mélanges, en propor-

(*) Nous avons pu isoler certains de ces composés : triphényl-1.1.1 éthane, F = 95°, triphényl-1.1.1 propane, F = 51°, triphényl-1.1.1 butane, F = 79°.



RACÉMIQUES "A"	RACÉMIQUES "B"
ESTER ($R'=CH_3$) → ACIDE ($R'=H$)	ESTER ($R'=CH_3$) → ACIDE ($R'=H$)
$R'''=C_2H_5$	
XII_A F=81-82°5 → $XIII_A$ F=170-171°	XII_B F=80-82° → $XIII_B$ F=116-117°
$R'''=C_3H_7$	
XIV_A F=62-63° → XV_A F=154°-155°	XIV_B F=72-73° → XV_B F=147-148°
$R'''=C_3H_5$ (allyle)	
XVI_A F=62-63° → $XVII_A$ F=146-148°	XVI_B F=72-73° → $XVII_B$ F=111-112°



RACÉMIQUES "A"	RACÉMIQUES "B"
ESTER ($R'=CH_3$) → ACIDE ($R'=H$)	ESTER ($R'=CH_3$) → ACIDE ($R'=H$)
$R'''=C_2H_5$	
$XVIII_A$ F=87-88° → XIX_A F=162-163°	$XVIII_B$ F=68-69° → XIX_B F=155-156°
$R'''=C_3H_7$	
XX_A F=69-70° → XXI_A F=151-152°	XX_B F=68-69° → XXI_B F=120-121°

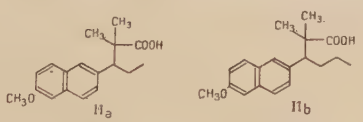
tion variable, des deux esters racémiques « A » et « B », entre les deux fractions constituées par l'un ou l'autre des deux racémiques purs.

Des séparations chromatographiques fractionnées, effectuées sur ces mélanges, nous ont permis d'évaluer les proportions respectives des deux racémiques obtenus lors de l'alcoylation. Dans chacun des cas, la proportion de l'ester racémique A est de l'ordre de 15 à 20 p. 100 ; celle de l'ester racémique B est de l'ordre de 80-85 p. 100. Ceci montre que l'alcoylation des esters III présente une stéréosélectivité relativement nette sur laquelle nous aurons l'occasion de revenir ultérieurement.

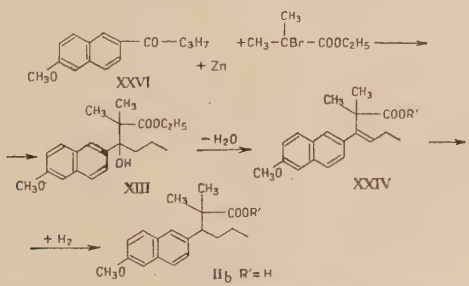
Dans les tableaux ci-contre sont rassemblés les divers esters et acides allénoliques ααβ-trisubstitués que nous avons préparés. Ces corps sont répartis en deux types V et VI selon que le radical situé en β de la fonction ester (ou acide) est un éthyle ou un propyle. Pour chacun de ces corps, les deux esters et les deux acides racémiques qui correspondent à une même formule plane (pour une valeur donnée du radical R''') sont rangés en deux catégories : ester et acide racémique A ester et acide racémique B.

Cette méthode générale a été appliquée avec succès à la préparation des dérivés αα-diméthylés, aussi bien dans le cas où le substituant en β est un radical éthyle II*a* ([14]) que dans celui où il s'agit d'un radical propyle II*b*.

Notons que cette méthode a permis à R. Courrier et J. Jacques la synthèse d'un acide particulièrement difficile à obtenir (18*b*).



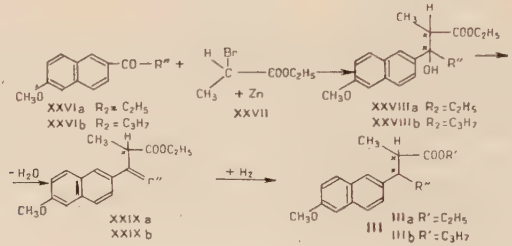
On peut aussi préparer le produit II*b* par la suite de réactions classiques ([55]) ci-dessous.



([55]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **231**, 382.

Préparation des esters III*a* et III*b*. — Les esters α-monosubstitués (III*a* ou III*b*), employés comme matière première dans cette méthode, sont obtenus par un procédé déjà utilisé — en série allénolique — pour la préparation des deux acides racémiques de formule III*a* R′ = H ou acides méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques ([14]).

La réaction de Réformatsky entre un α-bromo ester XXVII et un acidyl-2 méthoxy-6 naphtalène XXVI conduit à l'hydroxy-ester XXVIII qui est déshydraté par le bisulfate de potassium en ester-éthylénique XXIX.



Avant de procéder à l'hydrogénation de cet ester éthylénique on élimine la cétone initiale résiduelle XXVI par saponification et extraction du corps neutre puis on réestérifie l'acide par le diazométhane. L'ester méthylique insaturé précédent, hydrogéné en solution dans l'acétate d'isoamyle à 70° C en présence de nickel Raney, donne l'ester méthylique saturé III (R′ = CH_3) qui, en fait, est constitué par un mélange des deux esters racémiques diastéréoisomères possibles.

B. **Propriétés distinctives et communes des acides racémiques « A » et « B ».** — Quoique ces propriétés seront étudiées plus longuement au cours des chapitres suivants, il importe de les résumer ici.

Les acides racémiques « A » possèdent des esters qui sont plus facilement élués lors de la séparation chromatographique que ceux des acides « B ».

D'après les tableaux (p. 1026) on peut remarquer que, dans chacun des cas, l'acide racémique « A » présente un point de fusion supérieur à celui de l'acide racémique « B » correspondant.

Nous verrons par ailleurs que, seuls, les acides « A » présentent une activité œstrogène, alors que les acides racémiques « B » en sont dépourvus.

Les acides racémiques « A » et « B » présentent des spectres d'absorption identiques dans l'ultra-violet (Voir pour exemple les spectres U.-V. des deux racémiques XVI_A et XVI_B, respectivement I_A et I_B (page 1036)).

Partie expérimentale.

Méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′) 3 pentanoate de méthyle, III*a*. — Cet ester a été préparé par un procédé déja décrit [14]. La réaction de Réformatsky entre le propionyl-2 méthoxy-6 naphtalène XXVI*a* et l'α-bromopropionate d'éthyle XXVII donne le carbinol-ester IX*a* que l'on déshydrate par le bisulfate de potassium en ester-éthylénique XXIX*a* Avant de procéder à l'hydrogénation, on purifie cet ester, par saponification, puis réestérification par le diazométhane des acides obtenus : la cétone initiale résiduelle est ainsi éliminée. L'hydrogénation est effectuée dans l'acétate d'isoamyle à 70° C en présence de nickel de Raney. La quantité d'hydrogène théorique est fixée en 1,30 h lorsque l'on hydrogène 16 g d'ester éthylénique en présence de 5 g de nickel de Raney. Après séparation du catalyseur, et élimination du solvant le mélange des deux esters racémiques saturés III*a* est distillé sous vide. E = 170°-175° C sous 0,1 mm.

Méthyl 2 allyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoates de méthyle : isomères XVI_A et XVI_B ($C_{21}H_{26}O_3$). — 5,2 g (0,018 mole) du mélange des esters précédents III*a* sont dissous sous agitation et sous atmosphère d'azote dans 258 cm³ d'une solution éthérée de triphénylméthyl-sodium (0,036 mole) (0,141 N). On laisse en contact 45 minutes, place le mélange réactionnel dans la glace fondante puis introduit en une seule fois, sous agitation, 13 g de bromure d'allyle et laisse au repos 1 heure. On lave la phase éthérée à l'eau, sèche sur sulfate de sodium anhydre puis chasse le solvant et obtient 18 g de corps brut. Ce produit est un mélange d'esters recherchés, d'esters initiaux, de triphényl-méthane et d'allyl-triphényl-méthane provenant de l'action de l'halogénure d'alcoyle sur le triphénylméthyl-sodium en excès.

Première saponification. — Le produit brut est traité par 10 cm³ de lessive de soude et 100 cm³ de méthoxy-éthanol, à l'ébullition, pendant 40 minutes. Après refroidissement on étend d'eau, épuise les produits neutres à l'éther et précipite la solution sodique par l'acide acétique, on recueille 1,2 g d'acide huileux qui est éliminé.

Deuxième saponification. — L'extrait éthéré précédent est concentré et traité à nouveau, par 25 cm³ de lessive de soude et 100 cm³ de méthoxy-éthanol à faible ébullition pendant 17 heures. Après dilution à l'eau, extraction à l'éther, précipitation de la solution sodique par l'acide acétique on obtient 3,7 g d'un mélange des deux acides racémiques, F = 70°-102°.

1,6 g de ce mélange d'acides est estérifié par le diazométhane

puis soumis à la séparation chromatographique sur 60 g d'alumine (activité IV). On prélève des fractions de 10 cm³.

1. 120 cm³ hexane	0,264 g
2. 80 cm³ hexane	0,229 g
3. 100 cm³ hexane-cyclohexane-1.1	0,183 g
4 60 cm³ cyclohexane	0,079 g
5. 100 cm³ cyclohexane-benzène-1.1	0,524 g
6. 60 cm³ benzène	0,055 g
	1,334 g

Ester XVI_A. — La fraction 1 après une seconde chromatographie sur 8 g d'alumine, donne 0,121 g d'ester isomère XVI_A, F = 59°-61°, par recristallisation dans le méthanol aqueux on obtient 80 mg d'ester pur (aiguilles), F = 62°-63°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,3 ; H, 8,0. — Tr. : C, 77,1 ; H, 8,2.

Spectre : λm (log ε) : 2 330 Å (4,98) ; 2 540 (3,66) ; 2 630 (3,77) ; 2 730 (3,77) ; 3 176 (3,19) ; 3 312 (3,30). Concentration (mg/l éthanol à 95 p. 100) : 7,46 (2150-2500) ; 74,6 (2 500-3 500).

Ester XVI_B. — Les fractions 4, 5, 6 réunies fournissent 0,710 g d'ester isomère XVI_B, F = 68°-69°, qui donne par recristallisation dans le méthanol, 0,600 g (aiguilles), F = 72°-73°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,3 ; H, 8,0. — Tr. : C, 77,2 ; H, 8,1.

Spectre : λm (log ε) : 2 320 A (4,97) ; 2 540 (3,66) ; 2 624 (3,75) ; 2 724 (3,75) ; 3 170 (3,18) ; 3 312 (3,28). Concentrations (mg/l éthanol à 95 p. 100) : 6,20 (2 100-2 500) ; 62 (2 500-3 500).

Le mélange de ces deux corps fond au-dessous de 50°. L'hydrogénation de l'ester XVI_B, en solution dans l'éthanol absolu, en présence de nickel de Raney conduit au racémique saturé propylé correspondant XIV_B.

Acides méthyl-2 allyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl 2′)-3 pentanoïques isomères $XVII_A$ et $XVII_B$ ($C_{20}H_{24}O_3$). — *Acide* $XVII_A$. — 48 mg d'ester XVI_A, 2 cm³ de méthoxy-éthanol, 0,5 cm³ de lessive de soude 10 N sont chauffés à reflux pendant 7 heures. Après refroidissement on dilue d'eau, épuise les produits neutres éventuels à l'éther et précipite la phase aqueuse par l'acide acétique, on obtient des cristaux bruns que l'on décolore en solution dans le méthanol par le noir animal à froid. Après recristallisation dans le méthanol aqueux on recueille 22 mg d'acide $XVII_A$ (fines aiguilles), F = 146°-147°5.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,9 ; H, 7,7. — Tr. : C, 76,8 ; H, 7,8.

Acide $XVII_B$. — 100 mg d'ester XVI_B, 3 cm³ de méthoxy-éthanol, 1 cm³ de lessive de soude sont chauffés à reflux pendant 6 heures. Après les traitements d'usage, on obtient 90 mg de cristaux colorés que l'on purifie par traitement au noir animal dans le méthanol à l'ébullition, et recristallisation dans le méthanol aqueux, on obtient 50 mg d'acide $XVII_B$ (petits prismes), F = 111°-112°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,9 ; H, 7,7. — Tr. : C, 76,6 ; H, 7,8.

Acide diméthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl 2′) 3 pentanoïque II*a*. — 0,5 g d'ester III*a* (0,0017 mol) sont dissous par agitation et sous atmosphère d'azote dans 25 cm³ (0,0034 mol) d'une solution éthérée de triphénylméthylsodium 0,135 N. On laisse en contact 40 minutes, puis on introduit en une seule fois et sous agitation 1,5 cm³ de ICH_3. La solution éthérée de triphénylméthylsodium vire instantanément du rouge au jaune, alors que l'iodure de sodium précipite. On laisse ainsi 1 heure au repos.

On lave la phase éthérée à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 puis chasse le solvant. Le produit brut de la réaction, 1,8 g environ, est saponifié par chauffage à l'ébullition pendant 45 minutes avec 10 cm³ de lessive de soude et 20 cm³ de méthoxy-éthanol. Après refroidissement on reprend par l'eau, épuise à l'éther, précipite la solution sodique par l'acide chlorhydrique dilué. On recueille 440 mg d'acide brut, F = 109°-120° qui, recristallisés dans le méthanol aqueux donnent 275 mg d'un acide F = 137°-138° identique à celui déjà préparé par Horeau et Jacques [14].

La partie expérimentale concernant la préparation des acides dialcoyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques et hexanoïques ainsi que les esters méthyliques correspondants ne figure pas ici dans son intégralité. La préparation des acides allyle-2 méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques (isomères XVII A, XVII B), et leurs esters méthyliques correspondants (isomères XVI A et XVI B) est décrite ainsi que celle de l'acide diméthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïque II*a*.

Pour la préparation des autres composés on se reportera à la publication que nous avons faite précédemment : R. Gay et A. Horeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, pages 955 à 962.

Acides méthyl-2 éthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques $C_{19}H_{24}O_3$ (isomères XIII A et XIII B), pages 958 et 959 ; méthyl-2 éthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoates de méthyle $C_{20}H_{26}O_3$ (isomères XII A et XII B), pages 958-959. Acides méthyl-2 propyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoïques $C_{20}H_{26}O_3$ (isomères XV A et XV B), page 959 ; méthyl-2 propyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 pentanoates de méthyle $C_{21}H_{28}O_3$ (isomères XIV A et XIV B), page 959. Méthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 hexanoate de méthyle $C_{19}H_{24}O_3$ III*b*, page 960.

Acides méthyl 2, éthyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 hexanoïques $C_{20}H_{26}O_3$ (isomères XIX A et XIX B), page 961 ; méthyl-2, éthyl-2 (méthoxy 6′ naphtyl-2′)-3 hexanoates de méthyle $C_{21}H_{28}O_3$ (isomères XVIII A et XVIII B), page 961.

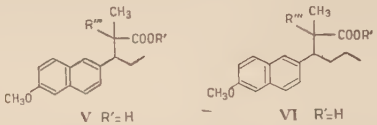
Acides méthyl-2 propyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl 2′)-3 hexanoïques $C_{21}H_{28}O_3$ (isomères XXI A et XXI B), pages 961 et 962. Méthyl-2 propyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2)-3 hexanoates de méthyle $C_{22}H_{30}O_3$ (isomères XX A et XX B), pages 961 et 962.

Acides diméthyl-2.2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 hexanoïques $C_{19}H_{24}O_3$, II*b*, page 960.

CHAPITRE III

CONFIGURATIONS DES ACIDES RACÉMIQUES MÉTHYL-2 ALCOYL-2 (MÉTHOXY-6′ NAPHTYL-2′)-3 PENTANOÏQUES V ET MÉTHYL-2 ALCOYL-2 (MÉTHOXY-6′ NAPHTYL-2′)-3 HEXANOÏQUES VI

Nous avons étudié dans le second chapitre la préparation des acides du type V et VI. Ces acides existent sous forme de deux racémiques distincts qui ont pu être isolés dans chacun des cas par séparation chromatographique de leurs esters.



V R′=H VI R′=H

A ce propos nous avions convenu de classer l'ensemble des composés préparés en deux catégories : les racémiques « A » comprenant les esters racémiques les plus facilement élués lors de la séparation chromatographique, ainsi que les acides qui en dérivent. Les racémiques « B » comprenant les esters racémiques les plus retenus sur la colonne d'alumine, ainsi que les acides correspondants (voir tableaux pages 1026).

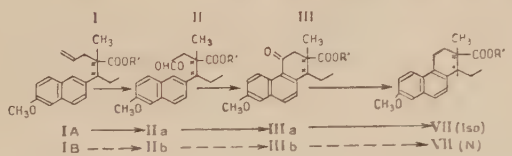
Il était intéressant, à divers titres, de déterminer la configuration de ces racémiques : en effet, la connaissance de la structure de ces composés nous permettra d'interpréter le déroulement stérique de la réaction d'alcoylation et, en second lieu, d'étudier leur activité physiologique en fonction de leur structure.

Pour déterminer les configurations respectives des racémiques « A » et « B », nous avons effectué le passage des acides de la série alléno-

lique (V et VI) aux acides de la série *bis*-déhydrodoisynolique VII et VIII, dont les structures sont définitivement établies (19).

Deux esters racémiques du type V se prêtent particulièrement à ce passage. Ce sont : les deux méthyl-2 allyl-2 (méthoxy-6′ naphtyl-2′) 3 pentanoates de méthyle I_A et I_B (respectivement XVI_A et XVI_B du tableau, page 1026).

Les étapes du passage des acides I_A et I_B aux acides *bis*-déhydrodoisynoliques VII et VIII sont les suivantes : oxydation de la double liaison allylique de l'ester I et production de l'acide ester II. Cyclisation du chlorure d'acide en céto-ester III. Réduction de la fonction cétone et obtention d'un acide du type *bis*-déhydrodoisynolique (VII ou VIII).



L'oxydation à 0°, par le permanganate de potassium, de chacun des esters éthyléniques I_A, $F = 62°-63°$ et I_B, $F = 72°-73°$ en solution dans l'acétone aqueuse et en présence de sulfate de magnésium, conduit aux deux acides-esters diastéréoisomères : II*a* et II*b*.

Dans les deux cas l'acide-ester brut II*a* ou II*b*, obtenu par oxydation permanganique, n'est pas pur d'emblée : le produit brut de la réaction est estérifié par le diazométhane et chromatographié. Le diester obtenu (à l'état huileux) est mono-saponifié (par la baryte). Seule la fonction ester non substituée en α est touchée dans ces conditions. Le sel de baryum cristallisé fournit alors un acide-ester très pur II*a* ou II*b*.

La cyclisation de chacun des chlorures d'acide-ester, par le chlorure stannique, suivant le mode opératoire employé par Johnson et al. dans un cas voisin ([56]), conduit respectivement aux deux céto-esters racémiques éthyl-1 méthyl-2, carbométhoxy-2, céto-4 méthoxy-7, tétrahydro-1.2.3.4 phénantrènes III*a* et III*b*. Les céto-acides correspondants sont obtenus par saponification.

Le remplacement de l'atome d'oxygène de la fonction cétone dans le céto-ester III*b* par deux atomes d'hydrogène est effectué, par hydrogénation catalytique, en présence de platine palladié, selon la méthode de Zélinsky modifiée ([57]). Il conduit à l'ester méthylique VIII $R' = CH_3$, cet ester, par saponification, donne l'acide *n bis*-déhydrodoisynolique VIII $R' = H$.

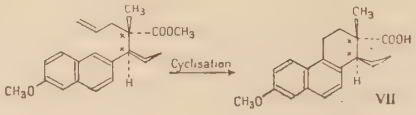
([56]) D. L. Turner, B. K. Bhattacharyya, R. P. Graber et W. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5636.

([57]) Zélinsky, Packendorff et Leder-Packendorff, *Ber.*, 1933, **66**, 872 ; 1934, **67**, 300 (voir aussi références 56).

Le second céto-ester racémique IIIa, n'a pu être hydrogéné par cette méthode. Mais le procédé de Kishner-Wolff (amélioré par Huang-Minlon) ([58]) conduit à l'acide iso-*bis*-déshydrodoisynolique impur VII R′ = H. Le produit de cette dernière réaction est éthérifié, estérifié et chromatographié. On obtient ainsi l'ester méthylique VII R′ = CH_3 et, par saponification, l'acide VII R′ = H.

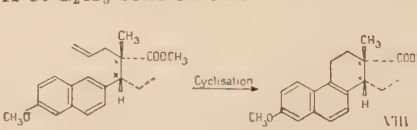
Le passage de la série allénolique à la série *bis*-déhydrodoisynolique se trouve ainsi réalisé.

L'ester éthylénique I_A conduit à l'acide *dl bis*-déhydrodoisynolique (*) iso VII, pour lequel les radicaux — COOR′ et C_2H_5 sont en *trans* ; sa configuration est donc déterminée.



Configuration du racémique I_A (**).

Il en est de même de la configuration de l'ester I_B, ce dernier conduit à l'acide *dl bis*-déhydro-doisynolique normal (*) VIII pour lequel les radicaux — COOH et C_2H_5 sont en *cis*.



Configuration du racémique I_B (*).

Nous pouvons légitimement admettre que tous les racémiques A, appartenant aux deux types d'acides V et VI (où R‴ est supérieur à CH_3), possèdent la même configuration que l'ester racémique I_A et que, *vice et versa*, les racémiques B des acides V et VI possèdent la même configuration que l'ester racémique I_B. Cette supposition est très solidement étayée par les faits suivants :

— La réaction d'alcoylation qui conduit aux acides V et VI est, pour chaque cas, également *stéréosélective*.

— L'identité du comportement à la séparation chromatographique de tous les esters racémiques A correspondants aux acides racémiques A

([58]) *Organic Reactions*, 1948, **4**, 385 et Huang-Minlon, *J. Amer. Chem Soc.*, 1946, **68**, 2487.

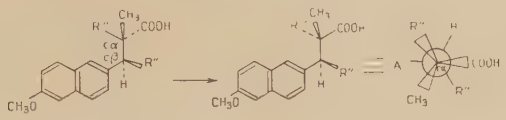
(*) Fait remarquable : le produit physiologiquement inactif I_B (R′ = H) de la série allénolique conduit à l'acide *dl bis*-déhydrodoisynolique normal actif physiologiquement alors que réciproquement, le produit le plus actif de la série allénolique I_A (R′ = H) conduit à l'acide *dl bis*-déhydrodoisynolique iso démuni d'activité physiologique.

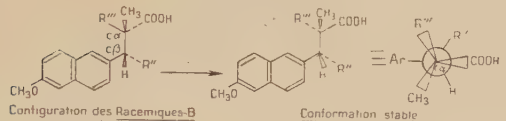
(**) Bien qu'il s'agisse de racémiques, c'est-à-dire de composés non dédoublés, les différents schémas ne peuvent, évidemment, être donnés ici que pour un seul des deux énantiomorphes pris arbitrairement.

(physiologiquement actifs) et de tous les esters racémiques B correspondants aux acides racémiques B (démunis d'activité œstrogène).

— L'hydrogénation des racémiques α-allylés (V $R''' = C_3H_5$) conduit aux racémiques α-propylés correspondants (V $R''' = C_3H_7$).

Les configurations respectives des racémiques A et B des acides V ou VI peuvent donc être représentées selon les schémas suivants.





V, R'' = C_2H_5
VI, R'' = C_3H_7

R''' = C_2H_5, ou C_3H_7, ou C_3H_5 (allyle)

En accord avec ce qui est admis actuellement ([59]) ([60]) nous représenterons, à l'avenir, chacune de ces configurations selon sa conformation la plus stable (*). Les molécules sont dessinées tout d'abord en perspective, puis en projection plane comme elles seraient vues par un observateur regardant au-dessus et dans l'axe $C_\alpha - C_\beta$.

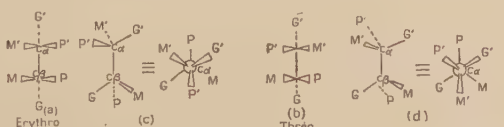
([59]) H. Felkin, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 1050.

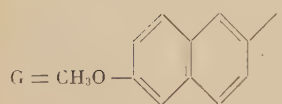
([60]) D. J. Cram et F. A. Elhafez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5855.

(*) On sait que les conformations les plus stables des isomères érythro (*a*) et thréo (*b*) sont respectivement (*c*) et (*d*). Les symboles G > M > P et G' > M' > P', représentent les grands (G et G'), moyens (M et M') et petits (P et P') radicaux — (classés selon leur encombrement décroissant) — substituants les carbones asymétriques Cα et Cβ.

Les répulsions stériques intervenant, les radicaux les plus encombrants (G. et G') tendent à se placer le plus loin possible l'un de l'autre.

Dans le cas qui nous occupe les dadicaux GMP et G'M'P' ont pour valeurs respectives :





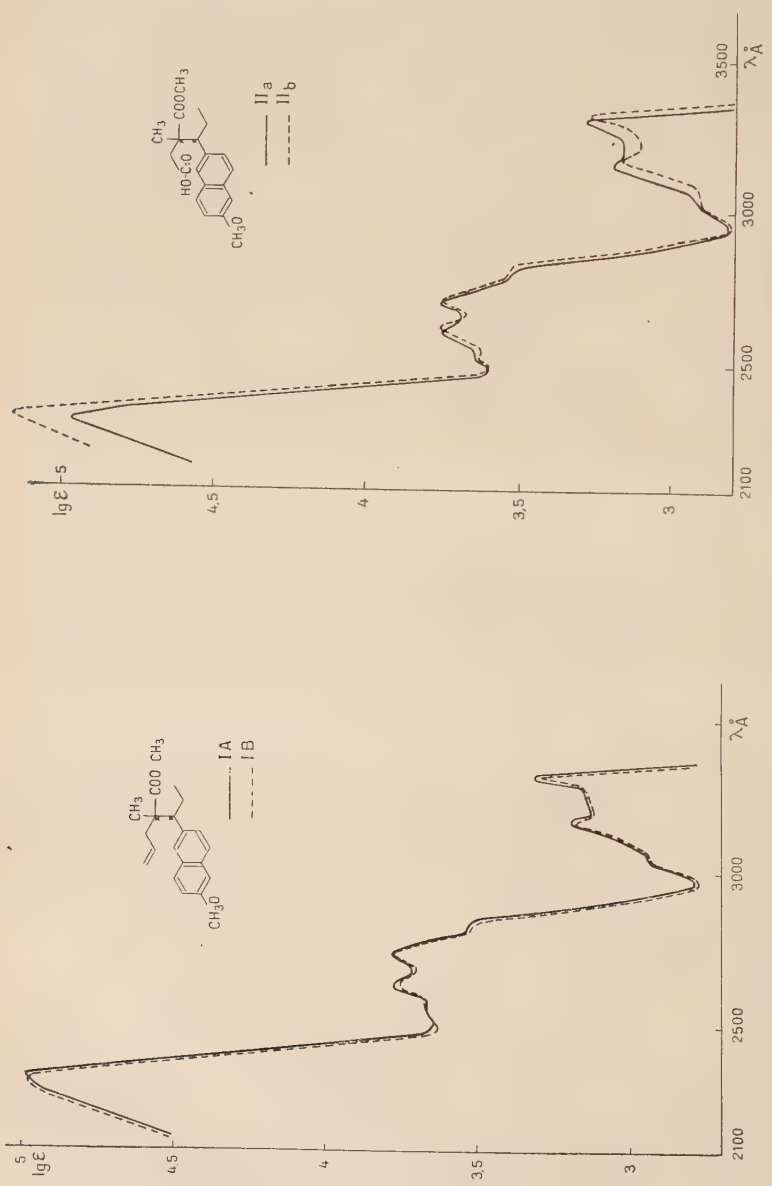
$G = CH_3O-$

$G' = -COOR_I$

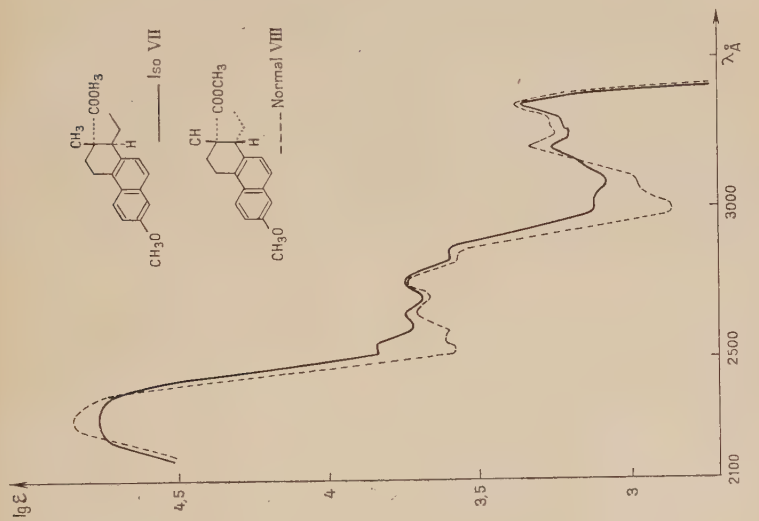
$M = C_2H_5$ ou C_3H_7 $P = H$

$M' = -C_2H_5$, C_3H_7 ou C_3H_5 (allyle) $P' = -CH_3$.

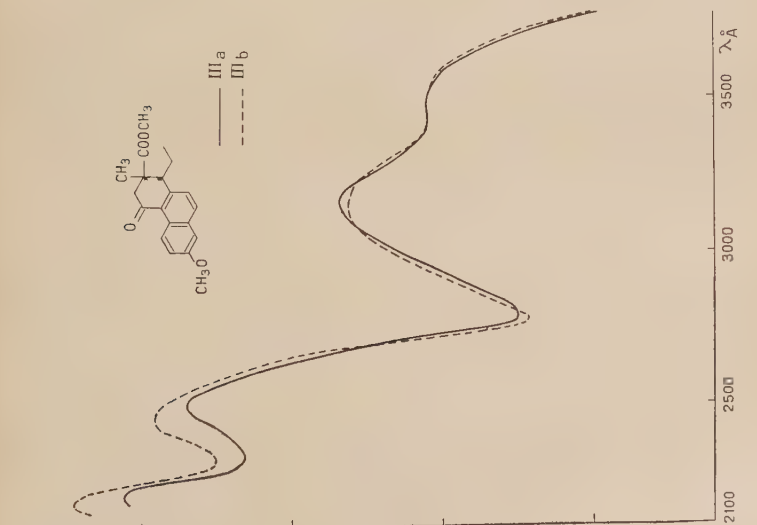
Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet des composés obtenus au cours du passage des acides de la série allénolique aux acides de la



série *bis*-déhydrodoisynolique sont reproduits ci-contre (Courbes A, B, C, D).



Courbe D.



Courbe C.

DÉROULEMENT STÉRIQUE DE LA RÉACTION D'ALCOYLATION DES ESTERS III : MÉTHYL-2 (MÉTHOXY-6' NAPHTYL-2')-3 PENTANOATES III*a* ET HEXANOATES DE MÉTHYLE III*b*.

Avant de discuter nos propres résultats concernant l'alcoylation des esters III, nous nous proposons de résumer nos connaissances sur le rôle de l'effet stérique dans certaines réactions.

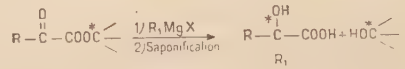
On a longtemps contesté à l'effet stérique son caractère de facteur essentiel de la réactivité chimique. Il est maintenant admis que l'effet stérique préside au déroulement quantitatif et qualificatif des réactions.

De nombreuses recherches effectuées dans divers domaines de la chimie organique, ont permis de dégager et d'interpréter d'une façon satisfaisante la corrélation existant entre la configuration d'un composé réactionnel initial et celle du composé obtenu en fin de réaction.

A ce propos, les réactions entre les organomagnésiens et les composés carbonylés possédant un carbone asymétrique, ont été particulièrement étudiées.

Dans ces réactions où se crée un second centre d'asymétrie, dans un composé en possédant déjà un, on observe que le carbone asymétrique préexistant exerce une induction asymétrique sur la fixation de l'organomagnésien.

Les travaux de McKenzie et de ses collaborateurs ([62]) ont montré que l'action des réactifs de Grignard, sur les α-céto-esters d'un alcool optiquement actif conduit, après saponification, à un acide alcool optiquement actif.



Prelog ([62]) a interprété le déroulement stérique de ces synthèses asymétriques. Il a proposé une règle d'induction asymétrique reposant sur des bases physiques semblables à celles qui ont été utilisées par Cram lors de l'interprétation des résultats qui suivent.

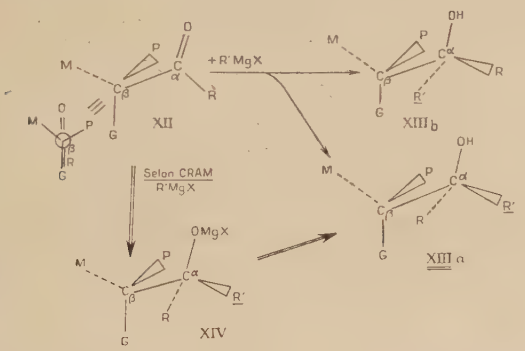
Les travaux de Tiffeneau et de ses collaborateurs ([63]) ont montré que l'action des magnésiens sur les cétones du type XII, comportant un atome de carbone asymétrique (C_β), au voisinage de la fonction carbonyle, conduit aux deux carbinols diastéréoisomères XIII*a*

([61]) D. J. Cram et F. A. Elhafez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5828.

et XIII*b*. Ces derniers se forment en proportions très différentes dans la plupart des cas.

Cram ([61]) et ses collaborateurs ont montré que l'on pouvait prévoir, dans une telle réaction, la configuration de l'alcool diastéréoisomère le plus abondant, en appliquant la règle d'induction asymétrique suivante.

Le diastéréoisomère qui se forme de façon prépondérante, XIII*a*, résulte de la fixation du groupement R' du côté le moins encombré de la double liaison du groupe carbonyle (côté de P), XIV, lorsque la conformation de la molécule est telle que la fonction carbonyle est comprise entre les deux groupements les moins encombrants M et P du carbone asymétrique adjacent C_β (*).



Cette règle est valable également pour les réactifs tels que les organolithiens et $LiAlH_4$. Elle n'est toutefois pas applicable à la réduction des cétones par la méthode Meerwein-Ponndorf ([63]).

Nous nous sommes inspirés de cette règle d'induction asymétrique pour interpréter le mécanisme de l'alcoylation de nos esters III.

Alcoylation des esters III. — Nous avons fait remarquer, dans le chapitre II, lors de l'étude de la préparation des acides V et VI, que nous obtenions un mélange, en proportions variables, des deux acides racémiques alcoylés que nous partions d'un ester monoalcoylé pur III ou du mélange des deux esters racémiques possibles. L'alcoylation fournit,

---

([62]) V. Prelog, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 987 ; Bibliographie : V. Prelog, *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 308.

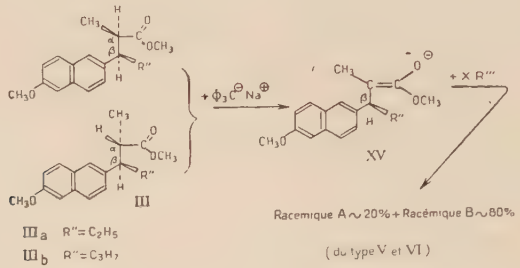
([63]) Bibliographie : voir référence (59).

(*) Les atomes ou groupes substituants le carbone asymétrique Cβ sont appelés *grands*, *moyens* ou *petits* et sont représentés, d'après une proposition de Cram, par les symboles G, M et P.

nous l'avons vu, les deux racémiques « A » et « B » dans les proportions respectives de 15-20 p. 100 et 80-85 p. 100.

Ces faits révèlent une stéréosélectivité très nette de la réaction d'alcoylation. Connaissant maintenant les configurations relatives des racémiques des séries A et B nous pouvons essayer d'interpréter le déroulement stérique de la réaction d'alcoylation.

L'action du triphénylméthyl sodium sur l'un ou l'autre des deux esters racémiques (*) du type III conduit à la formation d'un ion énolate plan unique XIV ne possédant plus qu'un seul centre d'asymétrie (C_β).



Lors de l'attaque de l'halogénure d'alcoyle R'''X, le centre d'asymétrie C_α est recréé. Toutefois la fixation du radical R''' est certainement contrôlée cinétiquement par l'encombrement dû aux substituants du centre asymétrique stable C_β.

Les idées avancées par Cram, transposées au cas présent de l'alcoylation des esters III, conduiraient à attribuer à l'ion énolate une conformation voisine de celle des cétones indiquées précédemment. Une telle conformation est à rejeter : elle laisse prévoir des résultats inverses de ceux fournis par l'expérience (**).

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons envisagé d'autres hypothèses en ce qui concerne la conformation de l'ion XV dont dépend la stéréochimie de l'addition du radical alcoylant.

On peut imaginer que, sous l'influence des répulsions stériques dues

---

(*) Bien qu'il s'agisse d'esters non dédoublés, les différents schémas ne sont donnés que pour un seul énantiomorphe.

(**) Par transposition de la règle de Cram, le radical = C(O⊖)(OCH3) très encombrant se placerait entre les deux radicaux les moins encombrants R'' et H (respectivement M et P). Quant au radical R''' il se fixerait de préférence du côté le moins encombré, c'est-à-dire du côté de l'hydrogène, et il y aurait formation prépondérante du racémique A, ce qui est, nous l'avons vu, en total désaccord avec nos résultats.

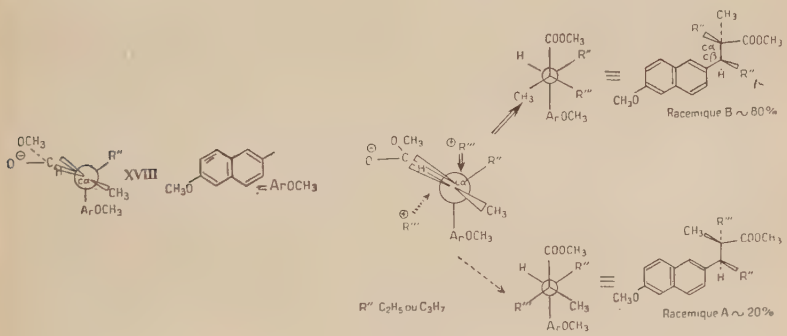
aux divers substituants portés par les carbones C_α et C_β, les deux radicaux les plus encombrants de l'ion XV :

$$(= C\langle^{O^-}_{OCH_3} \quad \text{et} — Ar — O — CH_3)$$

ne puissent se mettre en opposition (*). Les répulsions :

$$= C\langle^{O—}_{OCH_3} \rangle — \langle R'' \text{ et} — Ar — OOCH_3 \rangle — \langle CH_3$$

intervenant provoqueraient la rotation vers la gauche du carbone C_α ; celle-ci pourrait être contrariée par la répulsion $R'' \rangle — \langle CH_3$ qui apparaît alors. Finalement, en négligeant les interactions pouvant exister entre — H et les divers autres radicaux, l'ion XV tendrait à prendre la conformation privilégiée XVIII (représentée vue en bout de l'axe $C_\alpha — C_\beta$).



La fixation du radical alcoyle — R''' s'effectuerait alors de préférence du côté du plan le moins encombré (côté de R'') de l'ion énolate pour conduire, après retour au carbone tétraédrique, au racémique prépondérant B (80 p. 100). Cependant la fixation de — R''' demeure possible du côté du plan le plus encombré (côté de $Ar — OCH_3$), mais très empêchée, elle ne fournit qu'une faible quantité du second racémique A (20 p. 100).

(*) Généralement on admet que les conformations les plus stables, des isomères du type érythro ou thréo par exemple, sont celles pour lesquelles les substituants les plus encombrants sont aussi éloignés que possible l'un de l'autre, c'est-à-dire en opposition.

Partie expérimentale.

Acide méthyl-3 carbométhoxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-4 hexanoïque isomère IIa (R′ = CH_3). $C_{20}H_{24}O_5$, (H_2O). — Une solution de 1,6 g d'ester, F = 61°-62° I_A dans 45 cm³ d'acétone distillée sur permanganate et 9 cm³ d'eau distillée est introduite dans une fiole de Fourneau de 250 cm³ placée dans un bain de glace. On introduit alors sous vive agitation, en 5 heures et par portion de 0,15 g toutes les 15 minutes, 2,4 g (15 p. 100 d'excès) de permanganate de potassium finement broyé. Lors de chaque addition de permanganate on introduit 0,2 g de sulfate de magnésium (SO_4Mg, $7H_2O$). Ce dernier est destiné à éliminer l'alcalinité résultant de l'oxydation, la magnésie formée étant insoluble dans le mélange réactionnel. Lorsque la totalité du permanganate a été introduite, on poursuit l'agitation et maintient la solution à 0° pendant 1 heure; puis le mélange réactionnel est abandonné 48 heures au frigidaire; la totalité de l'oxydant est alors consommée.

Après essorage, le précipité de bioxyde de manganèse est lavé plusieurs fois avec un faible volume d'acétone (5 cm³).

Traitement du filtrat. — Le filtrat auquel on ajoute l'acétone de lavage est concentré au bain d'eau, refroidi, traité par HCl et extrait à l'éther.

La phase éthérée, lavée à l'eau est extraite 3 fois par 15 cm³ d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5 p. 100, lavée à l'eau, séchée sur SO_4Na_2 anhydre. Après évaporation du solvant on récolte 0,2 g d'un produit constitué principalement par de l'ester initial non oxydé. La phase aqueuse, traitée par HCl donne 0,390 g d'acide brut qui est recristallisé dans le méthanol aqueux : 0,24 g, F = 84°-86°.

Les solutions alcalines d'extraction, rassemblées et traitées par l'acide chlorhydrique, donnent 0,34 g d'acide impur qui est recristallisé dans le méthanol-eau : 0,24 g, F = 84°5-87°.

Traitement du précipité. — Le précipité est tout d'abord lavé à l'eau bouillante ; la solution du sel de potassium de l'acide-ester traitée par l'acide chlorhydrique abandonne 0,180 g d'acide coloré qui, par recristallisation du méthanol aqueux, fournit 0,7 g de plaquettes, F = 83°-84°5. Le précipité est mis en suspension dans 50 cm³ d'une solution de carbonate de potassium à 5 p. 100, porté à 90° et essoré à chaud. Cette opération est renouvelée 4 fois. Les divers filtrats rassemblés et traités par l'acide chlorhydrique fournissent 0,449 g d'un produit coloré qui, par recristallisation du méthanol aqueux, donne 0,240 g de plaquettes incolores, F = 84°-88°. Un échantillon destiné à l'analyse est recristallisé plusieurs fois dans le méthanol aqueux : F = 87°-89° (fusion lente sur bloc Kofler), F_{inst} = 125° ; il s'agit d'un hydrate à 1 molécule d'eau.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 66,28 ; H, 7,23. — Tr. : C, 66,3 ; H, 7,2.

Spectre : λm (log ε) : 2 318 (4,08) ; 2 600 (3,75) ; 2 700 (3,75) ; 3 153 (3,19) ; 3 300 (3,28). Concentrations (mg/l éthanol à 95 p. 100) : 4,59 (2 200-2 500) ; 91,8 (2 500-3 500).

En rassemblant les eaux mères des différentes fractions, on récupère 0,650 g de cristaux qui, par recristallisation du méthanol aqueux, donnent 0,280 g d'acide, F = 84°-87°.

En résumé, cette oxydation permanganique a donc fourni 0,98 g d'acide-ester : Rdt : 55 p. 100.

ETHYL-1 MÉTHYL-2 CARBOMÉTOXY-2 OXO-4 MÉTHOXY-7 TÉTRAHYDRO-1.2.3.4 PHÉNANTHRÈNE ISOMÈRE IIIa ($R' = CH_3$). $C_{20}H_{22}O_4$. — 0,362 g d'acide solvaté précédent sont dissous dans 20 cm³ de benzène déthiophéné-anhydre. On distille 10 cm³ de benzène pour éliminer l'eau et refroidit dans la glace. Lorsque le benzène cristallise, on introduit en 20 minutes et en 3 portions 0,35 g de PCl_5, laisse en contact 40 minutes dans la glace en agitant fréquemment. La masse benzénique jaunit On ajoute alors, dans la solution froide et en poursuivant l'agitation, 0,41 cm³ de chlorure stannique en solution dans 0,41 cm³ de benzène déthiophéné et laisse en contact 15 minutes. Le complexe rouge est hydrolysé par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique en présence d'éther. La phase éthérée est lavée à l'eau, puis avec une solution de potasse et à nouveau à l'eau, puis séchée sur SO_4Na_2 anhydre. Après évaporation du solvant on obtient un produit brut qui, par recristallisation du méthanol, fournit 0,25 g de cristaux prismatiques, F = 142°-143°. Rdt : 76 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,6 ; H, 6,8. — Tr. : C, 73,4 ; H, 6,9.

Spectre : λm (log ε) : 2 200 (4,56) ; 2 483 (4,34) ; 3 159 (3,84) ; 3 450 (3,56) palier. Concentrations (mg/l éthanol à 95 p. 100) : 9,5 (2 200-2 700) ; 57 (2 700-4 000).

ACIDE ÉTHYL-1 MÉTHYL-2 OXO-4 MÉTHOXY-7 TÉTRAHYDRO-1.2.3.4 PHÉNANTHRÈNE CARBOXYLIQUE-2 ISOMÈRE IIIa ($R' = H$). ($C_{19}H_{20}O_4$). — 450 mg de céto ester précédent sont traités à reflux, 45 minutes à 125°-130°, par 6 cm³ de méthoxy-éthanol et 1 cm³ de lessive de soude 36° Bé. Après refroidissement, on étend d'eau, acidifie par l'acide chlorhydrique et obtient 440 mg de céto-acide brut. Un échantillon recristallisé dans le benzène donne des cristaux incolores (fines aiguilles). F (fusion lente) = 190°5-191°5. F_{inst} = 123°-125° suivie d'une reprise en masse, puis seconde fusion à F = 190°-191°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,06 ; H, 6,45. — Tr. : C, 73,1 ; H, 6,65.

ETHYL-1 MÉTHYL-2 CARBOMÉTHOXY-2 MÉTHOXY-7 TÉTRAHYDRO-1.2.3.4 PHÉNANTHRÈNE (ESTER MÉTHYLIQUE DE L'ACIDE ISO *bis*-DÉHYDRODOISYNOLI-

QUE) VII ($R' = CH_3$). $C_{20}H_{24}O_3$. — Selon la méthode de Kishner-Wolff modifiée par Huang Minlon ([58]), 120 g de céto-ester, F = 142°-143°, sont traités 1,30 h à 120°-130° par un mélange de 0,2 cm³ de lessive de potasse, 0,5 cm³ d'hydrate d'hydrazine et 3 cm³ de diéthylène-glycol. La température est portée progressivement à 200°-205°. On maintient cette température durant 3 heures. Après refroidissement, on reprend par l'eau, acidifie, extrait à l'éther et sèche la phase éthérée sur SO_4Na_2 anhydre. Après évaporation du solvant on obtient 120 mg d'une résine brun foncé incristallisable qui est éthérifiée et estérifiée à nouveau. A cet effet le produit brut est traité par la soude et le sulfate diméthylique et, après élimination de l'excès de ce réactif par hydrolyse alcaline, on acidifie et extrait à l'éther. On traite l'extrait éthéré par le diazométhane et obtient finalement 110 mg d'un produit résineux. L'hexane dissous seulement 60 mg de ce produit ; la solution est soumise à la séparation chromatographique sur alumine préparée selon Brockmann (activité IV).

L'hexane élue 5 mg d'ester méthylique de l'acide *n bis*-déhydrodoisynolique, F = 75°-76°. Ce corps provient de l'épimérisation portant sur le carbone C_1 de l'isomère iso lors de la réaction de Kisner-Wolff.

L'hexane cyclohexane 2 : 1 élue 25 mg d'ester méthylique VII de l'acide iso *bis*-déhydrodoisynolique, F = 114°-115°.

Spectre : λm (log ε) : 2 289 (4,77) ; 2 540 (3,84) ; 2 647 (3,74) ; 2 753 (3,75) ; 3 194 (3,26) ; 3 340 (3,36) Concentrations (mg/l éthanol à 95 p. 100) ; 5,94 (2 200-2 500) ; 59,4 (2 500-3 600).

La saponification de cet ester par la soude, dans le méthoxy-éthanol à reflux, fournit l'acide iso *bis*-déhydrodoisynolique, F = 203°-204°. VII ($R' = H$).

Ces deux corps sont identiques aux composés obtenus selon Miescher (64) et pour lesquels les points de fusion sont respectivement 115°-116° et 203°-206° (*).

ACIDE MÉTHYL-3 CARBOMÉTHOXY-3 (MÉTHOXY-6′ NAPHTYL-2′)-4 HEXANOÏQUE ISOMÈRE II*b* ($R' = CH_3$). $C_{20}H_{24}O_5$. — Une solution de 3,88 g d'ester I*b*. F = 70°-72° dans 95 cm³ d'acétone distillée sur MnO_4K et 24 cm³ d'eau distillée, est introduite dans une fiole de Fourneau de 250 cm³ placée dans un bain de glace. On introduit alors, sous vive agitation, en 5 heures et par portion de 0,3 g, toutes les 15 minutes, 6 g. (15 p. 100 d'excès) de permanganate de potassium finement broyé. Lors de chaque addition de permanganate, on introduit également 0,4 g de sulfate de magnésium (SO_4Mg, $7H_2O$). Lorsque la totalité du permanganate a été introduite on poursuit l'agitation et maintient la

(*) Échantillons que nous devons à l'amabilité de M. Petit que nous remercions ici bien vivement.

solution à 0° pendant 1 heure, puis détruit l'excès de permanganate par addition de bisulfite de sodium. Après essorage, le précipité constitué en majeure partie par du bioxyde de manganèse, est lavé plusieurs fois par un faible volume d'acétone (10 cm³).

Traitement du filtrat. — Le filtrat auquel on ajoute l'acétone de lavage est concentré au bain d'eau, refroidi et extrait à l'éther. La phase éthérée est traitée 6 fois par 10 cm³ de carbonate de potassium en solution aqueuse à 5 p. 100, lavée à l'eau et séchée sur SO_4Na_2 anhydre. Après élimination du solvant on récolte 0,4 g d'un produit constitué principalement par l'ester I*b* initial non oxydé.

Les solutions alcalines, traitées par HCl, fournissent 0,33 g (A) d'acide-ester impur de coloration brune.

Traitement du précipité. — Le précipité est mis en suspension dans 50 cm³ d'une solution de CO_3K_2 à 5 p. 100 ; le mélange est porté à 80° et essoré à chaud. Cette opération est renouvelée 8 fois. Les divers filtrats rassemblés, traités par HCl, donnent 2,6 g (B) d'acide coloré impur. Finalement, le précipité de bioxyde de manganèse est mis en suspension dans l'eau puis traité par une solution de bisulfite de sodium. Lorsque la totalité de l'oxyde de manganèse a disparu, la liqueur est acidifiée par l'acide acétique, l'acide-ester libéré est essoré et séché : poids 0,3 g (C).

Les 2,6 g (B) d'acide-ester par recristallisation du méthanol aqueux abandonnent 0,8 g de cristaux, F = 140°-142° que l'on décolore au noir animal. Ce produit recristallisé deux fois dans le méthanol aqueux fournit 0,4 g de cristaux prismatiques incolores, F = 155°-156°. II*b* ($R' = CH_3$).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,75 ; H, 7,02. — Tr. : C, 69,7 ; H, 7,0.

Spectre : λm (log ε) : 2 330 Å (5,15) ; 2 624 (3,75) ; 2 724 (3,75) ; 3 165 (3,16) ; 3 318 (3,28). Concentrations (ng/l éthanol à 95 p. 100) ; 4,5 (2 200-2 500) ; 90 (2 500-3 500).

Purification de l'acide méthyl-3 carbométhoxy-3 (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-4 hexanoïque II*b* ($R' = CH_3$). — Les fractions acides impures (A), (C) et les eaux-mères de recristallisation de la fraction acide (B) sont rassemblées et concentrées. Le mélange acide (2,8 g) est estérifié par le diazométhane et le diester méthylique est chromatographié rapidement sur 60 g d'alumine Merck préparée selon Brockmann (activité IV).

1	60 cm³	cyclohexane benzène	8 : 2	0,465
2.	»	»	»	0,310
3.	»	»	»	0,140
4.	»	»	»	0,090
5.	»	»	»	0,080
6.	»	»	6 : 2	0,060
7.	»	»	»	0,100
8.	»	»	6 : 4	0,050
9.	»	»	»	0,130
10.	»	benzène		0,250
11.	»	»		0,070
12.	»	»		0,030
13.	»	»		0,020
14.	»	éther		0,000
15.	»	»		0,000
16.	200 cm³	méthanol		0,300

Aucun produit cristallisé n'a été obtenu à partir des fractions 1 à 10.

Saponification sélective. — Les fractions de 1 à 8 de la chromatographie précédente sont rassemblées (1,340 g) et traitées, à reflux à 90°, pendant 6 heures par une solution de 0,566 g de baryte octahydratée dans 16,6 cm³ de méthanol et 11,2 cm³ d'eau. Après refroidissement et repos d'une nuit, le sel de baryum cristallisé est essoré et traité sous agitation, par un mélange d'acide chlorhydrique dilué et d'éther. Après dissolution complète du sel de baryum, la solution éthérée est lavée à l'eau, séchée sur SO_4Na_2 anhydre, le solvant est éliminé et le produit brut recristallisé dans le méthanol. On obtient 1,15 g de cristaux prismatiques incolores, F = 154°-155°.

Les fractions 9 à 13 sont rassemblées (0,5 g) et traitées comme ci-dessus par une solution de baryte octahydratée (0,218 g dissous dans 6,5 cm³ de méthanol et 4,5 cm³ d'eau).

Le sel de baryum cristallisé, traité comme précédemment, fournit 0,4 g d'acide-ester, F = 154°-155°. Ces deux produits sont identiques à l'acide-ester, F = 155°-156°, page 1045, le point de fusion mélangé est 154°-156°.

Le rendement de l'oxydation permanganique en produit pur est de 48 p. 100.

Éthyl-1 méthyl-2 carbométhoxy-2 oxo-4 méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène isomère III*b*. $C_{20}H_{22}O_4$. — 0,344 g d'acide-ester précédent sont dissous dans 11,6 cm³ de benzène déthiophéné anhydre ; la solution benzénique est portée dans la glace à 0°. Lorsque le benzène cristallise on introduit en 15 minutes et en 3 portions 0,3 g de PCl_5, laisse en contact à froid 40 minutes en agitant fréquemment. La masse benzénique jaunit. On ajoute alors dans la solution froide et en poursuivant l'agitation, 0,41 cm³ de chlorure stannique en solution dans

0,41 cm³ de benzène déthiophéné et laisse en contact 15 minutes. Le complexe rouge est hydrolysé par un mélange de glace et d'acide chlorhydrique en présence d'éther. La phase éthérée est lavée à l'eau, puis avec une solution de potasse à 5 p. 100 et à nouveau à l'eau et séchée sur SO_4Na_2 anhydre. Après évaporation du solvant, on obtient un produit brut qui, par recristallisation dans le méthanol, fournit 0,23 g de cristaux prismatiques, F = 110°-111°, Rdt = 70 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,6 ; H, 6,8. — Tr. : C, 73,8 ; H, 6,70.

Spectre : λn (log ε) : 2183 (4,72) ; 2453 (4,45) ; 3147 (3,83) ; 3450 (3,56) palier. Concentrations (mg/l éthanol 95 p. 100) ; 12,4 (2200-2800) ; 77,7 (2800-4000).

(Les spectres III*a* et III*b* sont analogues au spectre du composé de structure voisine, décrit par Johnson ([56])).

Acide éthyl-1 méthyl-2 oxo-4 méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène carboxylique-2 isomère III*b* (R' = H). $C_{19}H_{20}O_4$. — 0,150 g du céto-ester précédent sont traités à reflux 1 heure à 125°-130° par 1 cm³ de NaOH 36° Bé et 4 cm³ de méthoxy-éthanol. Après refroidissement, on étend d'eau et acidifie par l'acide chlorhydrique ; l'acide précipité est recristallisé dans le méthanol-eau. On obtient ainsi 0,110 g de cristaux (prismes jaunes), F = 192°-193°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,06 ; H, 6,45. — T. : C, 72,90 ; H, 6,65.

Ethyl-1 méthyl-2 carbométhoxy-2 méthoxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène VIII (R' = CH_3). Ester méthylique de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique ($C_{20}H_{22}O_3$). — Le céto-ester III*b*, F = 110°-111° a été hydrogéné selon la méthode de Zélinsky, Pockendorff et Leder-Pockendorff ([57]). 0,166 g d'oxyde de platine d'Adams en suspension dans 16,6 cm³ de méthanol sont réduits par l'hydrogène, 0,3 g de céto-ester, F = 110°-111° sont alors introduit, on y ajoute ensuite, 0,1 cm³ d'une solution de chlorure de palladium (*) (à 0,1 g de palladium par centimètre cube). Le mélange est agité sous pression et température ordinaires pendant 1,30 h ; 55,6 cm³ d'hydrogène sont ainsi fixés (théorie 44 cm³).

Après séparation du catalyseur et élimination du solvant, le produit brut (0,280 g) est soumis à la séparation chromatographique sur alumine Merk préparée selon Brockmann (activité IV).

L'hexane de pétrole élue en premier 0,074 g d'un produit inconnu qui, saponifié, donne un acide fondant, après recristallisation du méthanol-eau, à F = 169°-174° et dont le spectre d'absorption U.-V. est tout à fait différent du spectre de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique.

(*) Voir Alexander et Cope, *Organic Syntheses*, 1946, **26**, 31.

L'hexane, l'hexane-cyclohexane et le cyclohexane éluent l'ester méthylique de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique (0,170 g), F = 75°-77°, qui après recristallisation du méthanol fond à F = 76°-78° (0,095 g). Ce corps est identique à l'ester de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique préparé (*) selon Miescher.

Spectre : λm (log ε) : 2 289 (4,83) ; 2 653 (3,72) ; 2 759 (3,74) ; 3 200 (3,33) ; 3 347 (3,39). Concentrations (mg/l éthanol à 95 p. 100) : 9,55 (2 200-2 500) ; 38,2 (2 500-3 500).

(Ce spectre a déjà été décrit par J. Heer, Billiter et K. Miescher ([7])).

Les eaux mères de recristallisation, saponifiées, donnent 0,040 g d'acide, F = 228°-230° qui est identique à l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique VIII (R' = H), préparé selon Miescher ([64]).

Le cyclohexane-benzène, l'éther, éluent 0,056 g d'ester impur que l'on saponifie, après recristallisation on obtient quelques milligrammes de cristaux, F = 224°-226°.

Le rendement de la réduction de la fonction cétone avoisine 60 p. 100.

CHAPITRE IV

ACTIVITÉ ŒSTROGÈNE. CONCLUSIONS

L'un des buts de notre travail était, nous l'avons vu, l'étude de l'influence sur les propriétés physiologiques des acides de la série allénolique, d'une disubstitution variée en α de la fonction acide.

A cet effet, nous avons mesuré l'activité physiologique des acides méthyl-2 alcoyl 2 (méthoxy 6' naphtyl-2')-3 pentanoïques du type V et hexanoïques du type VI sur des rates castrées, après une seule injection de ces substances en solution huileuse.

Ces essais ont été effectués par le test vaginal d'Allen et Doisy.

On sait que chez les rongeurs (souris, rats, cobayes) femelles, il existe des transformations cycliques de l'épithélium vaginal, images des transformations cycliques de l'ovaire lui-même. La technique du test vaginal ou frottis vaginal consiste à collecter du mucus vaginal, à l'étaler et à le colorer sur une lame. L'observation au microscope des images permet alors de repérer les différents stades du cycle. Chez les animaux castrés il n'y a plus évidemment de cycle et le mucus vaginal de ces animaux montre l'image du repos sexuel, c'est-à-dire qu'il ne renferme que des cellules épithéliales nucléées et polynucléaires. Si, dans un mélange injecté à ces femelles, se trouve une substance œstro-

([64]) J. Heer et K. Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1512.

gène, on ne voit plus au bout d'un certain temps que des cellules kératinisées sans noyau, cellules que l'on trouve lors d'un frottis vaginal effectué sur un rongeur femelle non castré en période d'œstrus.

En ce qui concerne l'essai des corps que nous avons préparés, les résultats physiologiques sont consignés dans le tableau I. Nous y avons joint, dans un but de comparaison en un tableau II, les résultats connus concernant les acides α monométhyl β-éthyl-allénolique I, αα-diméthyl β éthyl-allénolique II*a*, αα-diméthyl β-propyl-allénolique II*b* et *bis*-déhydrodoisynolique (normal VIII et iso VII (voir figures ci-après).

Influence de l'allongement de la chaîne carbonée située en α de la fonction acide sur l'activité œstrogène. — Nous savons qu'une disubstitution en α est indispensable, en série allénolique, pour l'obtention d'une activité physiologique notable. Ainsi, l'acide α-monométhylé I n'est actif qu'à la dose de 100 γ ([65]) alors que l'acide αα-diméthylé II*a* l'est à 1,5 γ ([13]).

D'après nos résultats ([66]) il ressort que l'effet maximum est obtenu, précisément, dans le cas de la diméthylation (acides II*a* et II*b*). En effet, tout alourdissement de l'une de ces substitutions se traduit par une baisse sensible de l'activité œstrogène.

Ainsi, lorsque l'on remplace un radical — CH_3 de l'acide αα-diméthyl β-éthyl allénolique II*a* (acide provoquant l'œstrus chez 50 p. 100 des animaux à la dose de 1,5 γ ([13])) par l'un des radicaux suivants : C_2H_5, C_3H_5 (allyle), C_3H_7 (acides XIII, XV, XVII), les doses nécessaires pour provoquer le même effet ont respectivement les valeurs 4 γ, 8 γ et 10 γ (pour le plus actif des deux racémiques possibles dans chaque cas).

Il en est de même pour l'acide αα-diméthyl β-propyl allénolique II*b* provoquant l'œstrus chez 70 p. 100 des animaux à la dose de 1 γ ([24]). Le remplacement d'un CH_3 par un radical tel que C_2H_5 ou C_3H_7 (acides XIX et XXI) nécessite dans les deux cas, pour obtenir un effet semblable, l'emploi d'une dose de 8 γ.

En résumé, l'allongement de la chaîne carbonée en α de la fonction acide abaisse sensiblement l'activité physiologique. — Les faits que nous venons de présenter sont analogues aux résultats obtenus par Miescher et ses collaborateurs dans la série de l'acide racémique *n-bis*-déhydrodoisynolique (*cis*) lorsque le méthyle angulaire de cet acide est remplacé par un radical R pouvant prendre différentes valeurs (*). L'activité physiologique varie en fonction de la valeur R comme le montrent les résultats résumés dans le tableau II.

([65]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Acad. Sci.*, 1947, **224**, 1401.

([66]) A. Horeau, R. Gay et R. Courrier, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 429-433.

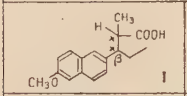
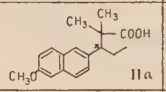
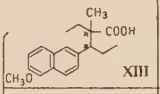
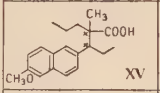
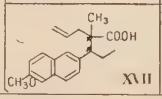
(*) Il en est de même lorsque l'on remplace, dans la série de l'équilénine normale racémique, le méthyle angulaire en 13 par des radicaux de plus en plus lourds ([67]).

([67]) W. E. Bachmann et D. W. Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2592.

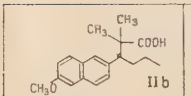
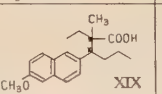
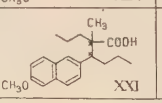
Tableau I.

ACIDES ALLÉNOLIQUES

β- éthyl

 I	ISOMERE F=128° actif à 100 γ inactif à 10 γ	ISOMERE F=110° inactif à 800 γ
 IIa	F = 140° Dose ..... 1,5 γ Résultats positifs ... 50 %	
TYPE V  XIII	Doses et résultats positifs Racémique "A" ..... 3 γ 2/6 F = 170°5	Doses et resultats positifs Racémique "B" ..... 10 γ 0 F = 116 - 117°
 XV	Racémique "A" ..... F = 154 - 155° 5 γ 0/4 8 „ 4/16 10 „ 8/11	Racemique "B" ..... F = 147-148° 8 γ 0/10 10 „ 0/5 20 „ 1/4
 XVII	Racémique "A" ..... 8 γ 5/6 F = 146 - 147	Racémique "B" ..... 8 γ 0/6 F = 111 - 112

β - propyl

 IIb	F = 136 - 137° Dose ..... 1 γ Résultats positifs ... 70%	
TYPE VI  XIX	Doses et résultats positifs Racémique "A" ..... F = 163-164° 5 γ 2à3/4 8 „ 9/10 10 „ 4/5	Doses et resultats positifs Racémique "B" ..... F = 156-155° 8 γ 0/10 10 „ 0/5 20 „ 0/4
 XXI	Racémique "A" ..... F = 151-152° 5 γ 2à3/4 8 „ 9/10 10 „ 4/5	Racémique "B" ..... F = 120-121° 8 γ 0/10 10 „ 0/5 20 „ 0/4

ACIDES BIS-DÉHYDRODOISYNOLIQUES

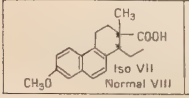
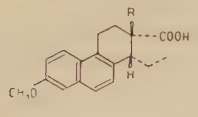
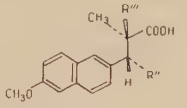
 Iso VII Normal VIII	Acide Normal ..... 1 γ 50 % F = 228-230°	Acide Iso ..... Inactif F = 204-206°

Tableau II.





Acides *dl* de la série *n-bis*-déhydrodoisynolique		Acides actifs *dl* de la série allénolique		
R	Activité	R'''	Activité ($R'' = C_2H_5$)	Activité ($R'' = C_3H_7$)
H	130 γ (53)	H	100 γ (65)	
CH_3 (*)	0,1-0,15 γ (64) (Miescher) 1 γ (65) (Courrier)	CH_3	1,5 γ (13)	1 γ (24)
C_2H_5	0,3-0,5 γ (64)	C_2H_5	4 γ	8 γ
		C_3H_5 (allyle)	8 γ	
nC_3H_7	0,2 γ (64)	nC_3H_7	10 γ	8 γ

(*) La discordance de ces deux résultats provient de ce que les chercheurs suisses utilisent des rates castrées et « primées », c'est-à-dire que ces animaux ont subi une sensibilisation préalable à l'œstradiol. La dose d'acide N-*bis*-déhydrodoisynolique provoquant, dans ces conditions, le « full œstrus » chez 50 p. 100 des animaux est considérablement plus faible que celle qui est nécessaire pour obtenir les mêmes résultats chez des rates castrées non sensibilisées au préalable par l'hormone naturelle voir [68].

Nous pouvons remarquer, dans les deux cas, que l'activité physiologique négligeable pour R et $R''' = H$ est maximum pour R et $R''' = CH_3$; elle décroît sensiblement avec l'alourdissement de ces deux radicaux. Notons toutefois que cet effet est plus sensible chez les acides du type allénolique.

Rapport entre l'activité et la structure des acides racémiques A. — L'étude du tableau I montre clairement que les acides racémiques A (**) sont dans tous les cas beaucoup plus actifs que les racémiques B correspondants.

(**) On peut légitimement admettre que tous les acides racémiques A (V et VI) ont la même configuration : celle de l'acide racémique A (V, R''' = allyle), laquelle a été établie, nous l'avons vu, par le passage aux acides de la série *bis*-déhydrodoisynolique (voir p. 1034).

[68] L. Chedid, *C. R. Soc. Biol.*, 1950, **144**, 387.

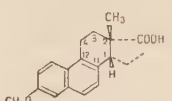
Une seule injection de 10 γ de substance par exemple, provoquera un rut intense dans le premier cas et ne produira aucun effet dans le second.

Les résultats que nous avons exposés concernant la variation du radical R''' et les données de l'analyse conformationnelle autorisent l'*hypothèse* suivante :

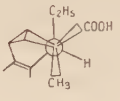
L'activité physiologique des racémiques A, des acides du type V ou VI de configuration érythro, pourrait être due à leur ressemblance structurale spatiale avec l'acide n-bis *déhydrodoisynolique.*

Envisageons tout d'abord quelles sont les conformations privilégiées des acides N-*bis*-déhydrodoisynoliques ainsi que les conformations les plus stables des racémiques A de configuration érythro des acides allénoliques du type V (*).

La structure de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique — acide que l'on a coutume de représenter en formule plane selon VIII — impose la coplanéité des liaisons entre les quatre carbones vicinaux 1.11 : 12 et 4 (**).



VIII



VIII a

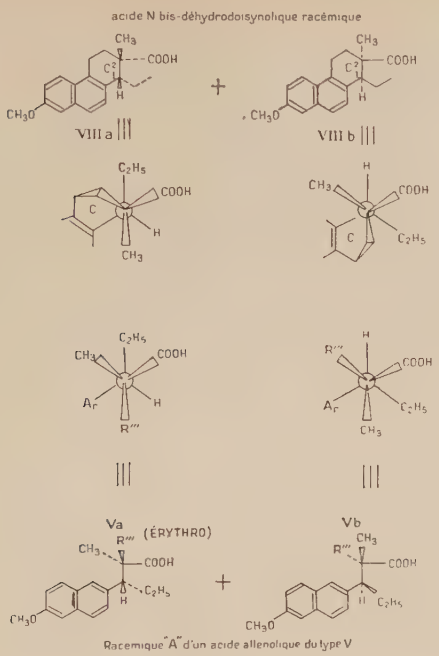
Des deux conformations possibles du cycle C cyclohexénique, celle où le substituant lourd — COOH est équatorial doit être privilégiée d'après ce que l'on sait. Nous la représenterons selon VIII*a*, la conformation privilégiée de son antipode optique sera représentée selon VIII*b* (tableau III).

Les conformations privilégiées des antipodes optiques du racémique A d'un acide du type V peuvent être représentées, nous l'avons vu (page 1035), selon V*a* et V*b*

En comparant les conformations privilégiées de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique œstrogène VIII*a*, et de l'acide du type allénolique V*a* (en supposant, *a priori*, que l'isomère V*a* est plus actif que l'isomère V*b*) on remarque l'identité de distribution des radicaux C_2H_5, H et COOH. Cependant, dans chacun de ces acides, les radicaux CH_3 ne sont pas orientés pareillement : le CH_3 de l'acide V*a* est dirigé selon l'amorce du cycle C de l'acide VIII*a* et, le radical R''' de l'acide V*a* possède la même orientation que le CH_3 angulaire de l'acide VIII*a*.

(*) Nous utiliserons pour cette démonstration les seuls acides du type V. Les radicaux portés par le carbone Cβ étant identiques à ceux portés par le carbone C_1 de l'acide *bis*-déhydrodoisynolique.

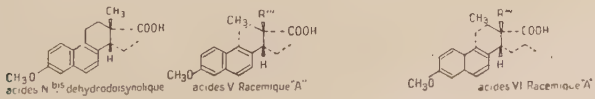
(**) On utilise la numérotation habituelle du phénanthrène.



On pouvait se demander si le radical R''' de l'acide V*a* peut être considéré comme l'équivalent du CH_3 angulaire de l'acide VIII*a*. Il semble bien qu'il en soit ainsi. En effet, nous avons vu que, si l'on remplace le CH_3 angulaire de l'acide racémique *n-bis*-déhydrodoisynolique et le radical R''' de l'acide racémique A du type allénolique par des radicaux de valeur croissante, l'activité œstrogène diminue d'une façon analogue dans les deux séries (voir pages 1049-1051).

Le radical R''' de l'érythro se comporte donc, ainsi que le voudrait la conformation V*a*, comme l'équivalent du méthyl angulaire de l'acide *n-bis*-déhydrodoisynolique VIII*a*. Le radical CH_3 de l'acide V*a* peut être alors considéré comme l'ébauche du cycle C de l'acide VIII*a*.

Cette ressemblance structurale possible peut être représentée schématiquement, en formule plane, en soulignant le fait que les radicaux — COOH et C_2H_5 occupent des positions similaires dans les deux acides VIII*a* et V*a*.



Les acides racémiques A du type VI pourraient être représentés d'une façon analogue.

Ceci n'est évidemment qu'une hypothèse que nous nous proposons de vérifier ultérieurement, en reprenant notre étude, cette fois, avec les énantiomorphes que nous espérons pouvoir obtenir par synthèse, à partir de produits préalablement dédoublés.

CONCLUSIONS

Nous avons préparé un certain nombre d'acides de la série allénolique diversement disubstitués en α. Ces acides apparentés à l'acide αα-diméthyl β-éthyl allénolique, qui est un œstrogène puissant, existent sous forme de deux racémiques A et B que nous avons pu séparer.

Les configurations des deux racémiques ont été déterminées par passage aux acides « normal » et « iso » *bis*-déhydrodoisynoliques.

La connaissance de la structure des deux racémiques A et B nous a permis d'interpréter le déroulement stérique de la réaction d'alcoylation qui a été utilisée pour leur préparation. et, en second lieu, d'étudier leur activité œstrogène en fonction de leur structure.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3987.— 10-1959.

SÉPARATION DE CORPS TRÈS VOISINS PAR DÉVELOPPEMENT PAR DÉPLACEMENT A L'AIDE DES ÉCHANGEURS D'IONS (*)

Par Bernard TRÉMILLON

SOMMAIRE

Résumé.

Introduction.

Chapitre premier. — Étude générale des courbes de déplacement (isochrones).

Chapitre II. — Théorie complète du développement par déplacement.

Chapitre III. — Étude de la hauteur du plateau théorique équivalent. Efficacité des colonnes d'échangeurs d'ions.

Chapitre IV. — Utilisation des réactions chimiques (formation de complexes pour modifier les équilibres d'échange d'ions.

Chapitre V. — Séparations en continu à l'aide de colonnes à contre-courant résine-solution.

Annexe expérimentale.

Résumé

Les séparations à l'aide des résines échangeurs d'ions sont en général effectuées dans des colonnes, selon des techniques appelées « techniques chromatographiques ». L'une d'elles, le développement par élution, est très connue pour ses applications dans le domaine de l'analyse.

Mais une autre, le développement par déplacement, reste très peu connue et très peu utilisée, malgré son intérêt primordial en chimie préparative et industrielle et pour la séparation de corps de propriétés très voisines.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue en novembre 1959 devant la Commission d'examen.

Notre travail a consisté à reprendre l'étude complète de la technique de développement par déplacement, en vue de réaliser des séparations de corps dont les propriétés sont très voisines. Une théorie simple, établie par J. Coursier et J. Huré, a été reprise, complétée et étendue au cas qui nous intéressait. La théorie des plateaux nous a permis d'interpréter et de prévoir les possibilités de séparation de deux corps sur une colonne d'échangeurs d'ions. Ces possibilités dépendent globalement de deux facteurs principaux, que nous avons étudiés successivement :

1° La hauteur du plateau théorique équivalent traduit l'efficacité d'une colonne fonctionnant dans des conditions données. Notre étude permet de prévoir sur quels facteurs on peut jouer et dans quel sens, pour obtenir la meilleure efficacité.

2° La constante d'équilibre d'échange entre résine et solution des ions à séparer traduit la facilité de la séparation. On peut agir de façon très sensible sur cette constante en superposant des réactions chimiques en solution à la réaction d'échange entre les deux phases. Ce moyen est de loin le plus efficace.

Réciproquement, la variation de la constante d'échange peut être utilisée afin d'étudier des réactions en solution. C'est ainsi que nous avons pu déterminer les stabilités des complexes chlorures des ions Ni^{2+}, Co^{2+} et Cu^{2+}.

Industriellement, il semble que la meilleure façon d'utiliser les résines serait de réaliser des séparations en continu à l'aide de colonnes à contre-courant résine-solution. Nous avons montré que la technique de développement par déplacement s'applique parfaitement à ce cas. Nous avons pu réaliser en laboratoire la séparation continue du nickel et du cobalt, utilisant pour cela les résultats obtenus lors de l'étude générale.

INTRODUCTION

L'application des techniques chromatographiques à l'échange d'ions a pris un intérêt pratique considérable pendant ces quinze dernières années, en raison du développement de résines synthétiques, de structure simple et bien définie.

Il nous paraît nécessaire, pour la clarté de cet exposé, de résumer quels sont les caractères, d'une part du phénomène d'échange d'ions et d'autre part, des techniques chromatographiques.

Le phénomène d'échange d'ions. — Il a été montré qu'au contact d'une solution aqueuse, la résine échangeur d'ions se comporte comme une solution concentrée d'un électrolyte, séparée de la solution extérieure par une paroi semi-perméable (1). Prenons l'exemple d'un échan-

geur de cations : à l'intérieur de celui-ci, des groupes ionisés ($-SO_3^-$, par exemple) sont fixés sur le réseau macromoléculaire et se comportent donc comme des ions non-diffusibles à travers la paroi semi-perméable. L'électro-neutralité à l'intérieur de la résine est maintenue par une certaine concentration de cations A^+. Ceux-ci sont échangeables avec des cations B^+ amenés par la solution extérieure, à la condition que l'électro-neutralité soit conservée. Compte tenu d'autres phénomènes à l'intérieur de la résine (gonflement, réactions chimiques) qui ne modifient pas l'électro-neutralité, il a été montré que les concentrations de A^+ et B^+ dans la résine et dans la solution extérieure sont reliées par une équation analogue à la loi d'action de masses (2) :

$$\frac{|B^+|_R \, |A^+|_S}{|B^+|_S \, |A^+|_R} = K.$$

Correspondant à l'équilibre d'échange :

$$A_R^+ + B_S^+ \rightleftarrows A_S^+ + B_R^+$$

(les indices R et S désignent respectivement les phases résine et solution). On voit apparaître dans l'expression de la loi d'action de masses, le rapport des coefficients de partage $\frac{|A^+|_R}{|A^+|_S}$ et $\frac{|B^+|_R}{|B^+|_S}$ des deux ions A et B entre la résine et la solution.

Si $K = 1$, les deux ions se partagent de façon identique entre les deux phases. On dit alors qu'ils ont même « affinité » pour la résine. En général, K est différent de 1 et si une résine est mise en présence d'une solution équimoléculaire de deux ions A et B, l'un d'eux passera en plus grande quantité dans la résine que l'autre. On dit que cet ion a une affinité pour la résine plus grande que l'autre.

Les séparations sur colonnes d'échangeurs d'ions sont basées sur la différence d'affinité des ions d'un mélange pour la résine.

Les techniques chromatographiques. — L'étude systématique des techniques de séparation sur colonne fut entreprise par Tiselius (3), puis Claesson (4), dans le cas de la chromatographie d'adsorption.

Tiselius (3) a distingué trois techniques chromatographiques :

— l'analyse frontale ;
— le développement par élution ;
— le développement par déplacement.

Le principe de ces techniques est le même pour toutes les méthodes chromatographiques : chromatographie de partage, chromatographie d'adsorption, chromatographie d'échange d'ions. Mais nous ne le décrirons que dans le cas de l'échange d'ions. Nous appellerons A, B, C, D... des ions en solution sans préciser leurs charges et nous supposerons que leur affinité pour la résine croît de A vers D.

L'analyse frontale consiste à injecter pendant toute la durée de l'opération une solution d'un mélange B + C au sommet de la colonne, contenant initialement A. L'ion ayant le moins d'affinité pour la résine (B) progresse le plus rapidement dans la colonne, de sorte qu'on observe successivement de bas en haut dans la colonne : l'ion initial A, une bande de B pur, puis le mélange B + C. La bande de B croît au fur et à mesure de l'introduction de mélange au sommet de la colonne. A la sortie de la colonne, on fractionne la solution, où l'on retrouve les ions dans cet ordre.

Contrairement à cette première technique, le « développement » consiste à n'introduire au sommet de la colonne qu'une quantité finie du mélange B + C à séparer, puis à obliger ce mélange à progresser dans la colonne par une solution d'un « développeur » convenable. Selon la nature du développeur, on distingue deux techniques de développement.

Le développement par élution consiste à utiliser comme développeur l'ion initial A de la résine, qui porte alors le nom « d'éluant ». L'éluant entraîne les constituants du mélange à des vitesses différentes, de sorte que ceux-ci se séparent peu à peu en bandes indépendantes. En même temps, ils se diluent de plus en plus dans l'éluant A, ce qui a pour effet de produire des bandes de B et C dans l'éluant A, qui se séparent de plus en plus, mais qui s'étalent de plus en plus au fur et à mesure de la progression dans la colonne.

Le développement par déplacement consiste à utiliser comme développeur un ion D ayant plus d'affinité pour la résine que les constituants du mélange. Cet ion « déplace » les ions du mélange, et prend leur place dans la résine, tandis que B et C déplacent l'ion initial A et prennent sa place dans la résine. La bande de mélange progresse dans la colonne entre A et D, en gardant une longueur constante. A l'intérieur de la bande, B et C se séparent petit à petit en deux bandes adjacentes dans l'ordre de leur affinité pour la résine. La séparation est alors terminée et un déplacement ultérieur n'amène plus aucune modification dans la répartition des concentrations dans la colonne (« équilibre » de la bande).

La différence entre ces deux dernières techniques est très nette. L'élution permet en principe d'obtenir une séparation complète des constituants ; mais en même temps, on les dilue dans l'éluant A. Au contraire, dans le déplacement, les ions après séparation restent « adjacents » ; mais il n'y a pas de dilution, et les ions restent aussi concentrés qu'on le veut, la limite n'étant due qu'à la solubilité de l'un des sels de A, B, C ou D.

Par contre, il y a une analogie de mécanisme entre l'analyse frontale et le développement par déplacement et on peut ranger ces deux tech-

niques sous la dénomination commune de méthodes de déplacement. Ces méthodes sont caractérisées par l'existence de fronts de séparation de forme constante.

La théorie de la chromatographie.— La théorie mathématique de la chromatographie fut d'abord développée pour l'adsorption et ensuite adaptée à l'échange d'ions. La première contribution dans ce domaine fut celle de Martin et Synge (5), basée sur le concept de plateau théorique équivalent et utilisant un modèle fictif de fonctionnement discontinu, par analogie avec la distillation. Le problème fut ensuite abordé par Glueckauf (6) qui établit les équations différentielles traduisant le fonctionnement continu, compte tenu de la cinétique d'échange. De l'avis même de Glueckauf, ces équations différentielles sont insolubles dans le cas général. Des résultats ont cependant pu en être tirés grâce à certaines hypothèses simplificatives, qui limitent leur valeur et leur portée.

La plupart des auteurs traitèrent le cas où les concentrations d'un soluté dans les deux phases sont proportionnelles (coefficient de partage constant, indépendant des concentrations) (6) (8) (9). Les travaux les plus importants sont ceux de Mayer et Tompkins (8), utilisant la théorie des plateaux de Martin et Synge et ceux de Glueckauf (6), basés sur les équations différentielles et permettant d'expliciter la hauteur du plateau théorique équivalent en fonction des grandeurs caractéristiques : débit de liquide, constantes de diffusion, grosseur des grains de résine... En chromatographie d'échange d'ions, ce cas est pratiquement réalisé lors d'un développement par élution, lorsque les ions à séparer sont suffisamment dilués dans l'éluant. En effet, d'après la loi d'action de masses :

$$\frac{[B^+]_R}{[B^+]_S} \cdot \frac{[A^+]_S}{[A^+]_R} = K$$

où A^+ représente l'éluant et B^+ l'ion élué, le coefficient de partage $\frac{[B^+]_R}{[B^+]_S}$ de B^+ reste pratiquement constant lorsque les concentrations de B^+ sont négligeables devant celles de l'éluant A^+, qui sont alors sensiblement constantes.

Dans le cas général, Tiselius et Claesson ont établi les conditions permettant de distinguer entre élution et déplacement, en chromatographie d'adsorption. Plus tard, de Vault (7) établit mathématiquement pour l'échange d'ions la différence entre élution et déplacement. En supposant l'équilibre atteint instantanément en chaque point de la colonne, il a montré que, si un ion (A) était remplacé par un ion (B), le front de séparation entre (A) et (B) s'étalait au cours de sa progression si (B) avait moins d'affinité que (A) pour la résine et qu'au contraire, on obtenait un front net et invariable si (B) avait plus d'affinité que (A).

La théorie quantitative du mécanisme de séparation dans la méthode

de développement par déplacement fut abordée par Spedding et ses collaborateurs (10). Récemment, Coursier et Huré (11) ont établi nettement la théorie simplifiée de l'analyse frontale et du développement par déplacement dans un cas idéal, dont on peut trouver des exemples pratiques approchés. Ils ont calculé que le parcours L qu'une bande de longueur l_0 doit effectuer pour atteindre son équilibre est égal à :

$$L = \frac{l_0}{K - 1}.$$

Cette distance ne dépend que de la constante d'échange entre les ions à séparer. Elle est indépendante des proportions initiales du mélange. Elle permet de calculer la hauteur de colonne nécessaire pour effectuer la séparation d'une quantité donnée de mélange, ainsi que la quantité de développeur à utiliser et le temps de l'opération.

Cornet, Coursier et Huré ont étendu cette théorie au cas d'un mélange de n constituants. Ils ont montré que la séparation entre deux constituants quelconques P et Q est effectuée au bout d'un parcours $\frac{l_0}{K_{PQ} - 1}$, K_{PQ} étant la constante d'échange entre P et Q et que la bande atteint son équilibre final au bout d'un parcours $\frac{l_0}{K_0 - 1}$, K_0 étant la plus petite constante d'échange entre deux constituants du mélange.

Application pratique de la chromatographie d'échange d'ions. — Permettant de traiter de très petites quantités et d'opérer des séparations quantitatives, la technique d'élution s'est révélée une méthode de choix dans le domaine analytique. On peut en juger par le nombre considérable de travaux sur ce sujet.

Par contre, lorsqu'on veut traiter d'assez grosses quantités, la technique de déplacement est plus efficace. Elle n'a été cependant que très peu utilisée, malgré ses possibilités en chimie préparative.

Signalons :

— la séparation des acides aminés, par Partridge et ses collaborateurs (13) ;

— la séparation des terres rares, dont les travaux théoriques ont été effectués principalement par Spedding et ses collaborateurs (14) ;

— la séparation des isotopes de l'azote, par Spedding et ses collaborateurs (10) ;

— la séparation des ions alcalins, sodium, potassium et ammonium, par Coursier, Huré et Cornet (11) ;

— et la séparation lithium-sodium, par Jouy et Coursier (12).

La valeur de cette technique et l'extension qu'elle peut prendre, nous ont incité à entreprendre une étude systématique pour compléter les connaissances à son sujet.

Plan du travail

La théorie des séparations par les méthodes de déplacement établie par Coursier et Huré n'est valable en toute rigueur que dans un cas idéal et pratiquement lorsque les ions à séparer ont des affinités pour la résine suffisamment différentes. Elle est insuffisante pour les séparations d'ions d'affinités voisines et il y a alors lieu de la compléter.

La première partie de notre travail a consisté à étudier la répartition des concentrations dans une séparation d'ions très voisins par déplacement. Nous avons d'abord montré que la théorie des plateaux rend parfaitement compte de la forme des courbes de déplacement expérimentales, ainsi que l'avait déjà vérifié Spedding et ses collaborateurs dans le cas de la séparation des isotopes de l'azote (on appelle « isochrone » le front de séparation entre deux ions à un instant déterminé, tandis qu'on appelle « isoplane » la courbe de répartition des concentrations en fonction du temps, en un point donné de la colonne, en pratique sa partie inférieure). Ceci établi, la théorie de Coursier et Huré a été complétée par les lois donnant les enrichissements maxima accessibles dans une opération de fractionnement, connaissant la constante d'échange K et la hauteur du plateau théorique équivalent h.

Ces résultats établis, nous avons analysé les deux moyens dont on dispose pour améliorer les séparations par cette technique : soit augmenter l'efficacité des colonnes, en faisant diminuer la valeur de la hauteur du plateau théorique équivalent par modification des conditions de fonctionnement des colonnes ; soit augmenter la différence d'affinités des constituants du mélange en superposant à la réaction d'échange entre résine et solution des réactions chimiques en solution. Nous verrons que ce moyen est de beaucoup le plus efficace et qu'il ouvre d'immenses possibilités pour la méthode.

Pour terminer, nous avons illustré ces principes théoriques par une application de la méthode à la séparation de deux éléments difficiles à séparer.

CHAPITRE PREMIER

Étude générale des courbes de déplacement (Isochrones).

La théorie de l'analyse frontale et du développement par déplacement établie par Coursier et Huré (11) correspond au même cas idéal que dans la théorie de de Vault (7). Si résine et solution sont en équilibre en tout point de la colonne, un ion déplace quantitativement de la colonne tout ion d'affinité inférieure et la séparation entre ces deux ions se traduit par une discontinuité de concentration quelle que soit la constante d'échange (> 1).

En fait, cet équilibre ne peut jamais être atteint instantanément. Comme la résine et la solution sont en mouvement relatif continuel, la condition ci-dessus n'est jamais réalisée et la séparation entre deux ions dans la colonne est une zone diffuse, où l'on passe progressivement de l'un des ions pur à l'autre et que l'on représente graphiquement par une courbe de déplacement (isochrone ou isoplane).

L'étalement de ces courbes dépend de deux facteurs : d'une part, de la cinétique du processus d'échange sur colonne ; d'autre part, de la différence d'affinité entre les deux ions échangés. C'est donc un phénomène d'autant plus important que les ions à séparer ont des propriétés plus voisines. Par exemple, il est d'un intérêt primordial dans le cas des séparations isotopiques, où la constante d'échange est très voisine de 1.

Nous avons d'abord étudié la forme réelle des isochrones de déplacement entre deux ions d'affinités voisines.

La résolution de l'équation différentielle du fonctionnement de la colonne dans les conditions qui nous intéressaient étant un problème mathématiquement insurmontable, la théorie des plateaux nous a paru le seul moyen d'approche fructueux du problème que nous nous proposions d'étudier.

En assimilant la colonne à remplissage continu (réelle) à une colonne à plateaux (fictive) fonctionnant dans les conditions d'équilibre et ayant la même efficacité que la colonne réelle, on obtient *la hauteur du plateau théorique équivalent, en abrégé H. P. T. E.* en divisant la longueur de la colonne réelle par le nombre de plateaux de la colonne fictive équivalente (5) (8) (où, à chaque plateau, l'équilibre est atteint avant de passer au plateau suivant (fonctionnement discontinu)). Cette notion englobe tous les caractères cinétiques de la réaction d'échange. Jusqu'à maintenant, c'est une grandeur expérimentale, valable dans des conditions données de fonctionnement de la colonne et pour un échange donné.

Si la constitution de la colonne réelle à remplissage continu est uniforme, si les conditions de fonctionnement sont invariables et si les ions échangés sont suffisamment voisins, on peut supposer que la hauteur h reste constante tout le long de la colonne.

L'étude théorique et expérimentale des courbes de déplacement (isochrones) ayant déjà été l'objet d'une publication (29), nous renvoyons à celle-ci pour tout ce qui concerne ce chapitre.

Nous rappelons seulement les conclusions. L'équation de l'isochrone s'exprime en fonction de l'abscisse l comptée le long de la colonne par :

$$x = \frac{1}{1 + K^{l/h}} \qquad (1)$$

x représentant la fraction molaire de l'un des ions par rapport au mélange des deux et K la constante d'équilibre d'échange entre ces deux ions ($K > 1$).

L'expérience a justifié cette forme symétrique bilogarithmique, ainsi que le montre par exemple la figure 1. L'étalement de ces isochrones dépend de deux grandeurs : la constante d'équilibre d'échange K et la hauteur du plateau théorique équivalent *h*. Qualitativement, l'isochrone est d'autant plus étalée que K est plus voisine de 1. Mais toute prévision quantitative est soumise à une détermination expérimentale préalable de la H. P. T. E. Toutefois, on peut affirmer que des réactions d'échange quantitatives (K très grande) ne sont pas nécessaires pour obtenir des fronts de séparation extrêmement nets.

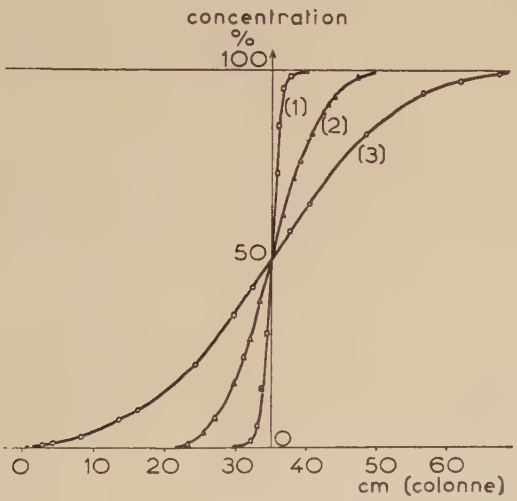


Fig. 1. — Isochrones d'équilibre : (1) Co^{+2}/Ca^{+2} (parcours : 120 cm) ; (2) Cu^{+2}/Ni^{+2} (parcours : 120 cm) ; (3) Ni^{+2}/Co^{+2} (parcours : 350 cm) (Vitesse de progression : 10-12 cm/h).

La hauteur du plateau semble en effet pouvoir être maintenue raisonnablement inférieure à quelques millimètres. Une constante d'échange égale à 2 suffit pour que la zone frontale soit comprise à 1 p. 1 000 près en 20 plateaux, soit en quelques centimètres dans la plupart des cas (ce qui est négligeable vis-à-vis de bandes de plusieurs mètres de longueur). C'est le cas en particulier des séparations des ions alcalins (11) (12). Une constante plus grande n'amène d'ailleurs plus de modification notable du front, en raison principalement de l'opération de fractionnement de la solution effluente.

CHAPITRE II

Théorie complète du développement par déplacement.

La théorie précédente permet de compléter la théorie simplifiée de Coursier et Huré, par l'établissement des lois donnant la répartition des concentrations dans une bande de mélange, développée et amenée à l'équilibre.

Les définitions de l'analyse frontale et du développement par déplacement ont été données dans l'introduction. Nous proposons d'appeler « analyse frontale inverse » l'opération consistant à développer une résine saturée d'un mélange de deux ions par une solution d'un ion ayant plus d'affinité pour la résine que les ions du mélange. Il se produit alors un enrichissement en l'ion de plus grande affinité dans la zone frontale située en-dessous du développeur.

Coursier et Huré (11) ont montré que le développement par déplacement était la superposition d'une analyse frontale et d'une analyse frontale inverse. La théorie de ces deux dernières méthodes étant comprise dans celle de la première, nous ne nous occuperons donc que de celle-ci.

Pour réaliser un développement par déplacement, il suffit en principe de fixer une bande entre un ion ayant moins d'affinité pour la résine que les constituants du mélange (ce sera souvent H^+ sur résine sulfonique) et un ion développeur ayant plus d'affinité pour la résine. L'étude précédente a montré que la bande aura des extrémités très nettes si les constantes d'échange entre les ions du mélange et les ions initial et développeur sont de l'ordre de 2 environ ; des valeurs supérieures ne sont pas nécessaires.

On peut diviser le développement par déplacement en plusieurs phases :

1° Fixation de la bande : un mélange de deux ions (1) et (2) (dont les fractions molaires sont respectivement $(1 - x_i)$ et x_i) est fixé au sommet d'une colonne, jusqu'à former une bande de longueur l_0. Cette phase est une analyse frontale.

2° Développement de la bande : la bande fixée sur la résine est développée par une solution d'un ion ayant plus d'affinité pour la résine que (1) et (2) et appelé le « développeur » :

— A la partie inférieure de la bande, l'analyse frontale commencée à la fixation se poursuit.

— A la partie supérieure commence une « analyse frontale inverse ».

3° Équilibre de la bande : lorsque toute la quantité de (1) contenue initialement dans la bande a été répartie en tête par analyse frontale et que toute la quantité de (2) a été répartie en queue par analyse frontale inverse, la séparation est terminée et on atteint la phase d'équilibre. Poursuivre l'opération n'amènera plus aucun enrichissement.

Nous devons donc envisager successivement deux problèmes :

1° Quel parcours la bande doit effectuer pour atteindre son équilibre ?

2° Quelle est alors la répartition de concentrations dans la bande et les enrichissements maxima accessibles ?

Les lois de l'analyse frontale permettent de prévoir celles du développement par déplacement. Coursier et Huré (11) ont établi, en supposant l'équilibre entre résine et solution réalisé instantanément en chaque point de la colonne, qu'une bande atteignait son équilibre après

avoir parcouru dans la colonne $\frac{I}{K-I} = \frac{I}{\varepsilon}$ fois sa longueur, après sa fixation.

Ce fait a été vérifié dans le cas des ions alcalins. Il nous a paru nécessaire de reprendre ce point dans le cas des corps très voisins, où on ne peut plus négliger la cinétique de la réaction d'échange.

La théorie et l'expérience montrent que le même résultat est encore valable mais approximativement seulement. Nous renvoyons à une publication (30), où sont donnés tous les résultats concernant ce chapitre (voir les figures 2 et 3

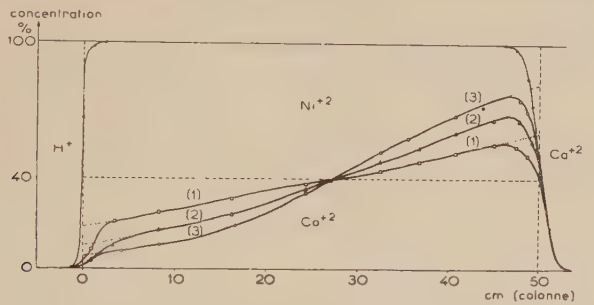


Fig. 2. — Développement par déplacement d'une bande de mélange Ni^{+2} 60 p. 100 + Co^{+2} 40 p. 100 par Ca^{+2} 0,5 M. Parcours de la bande : (1) 8 m ; (2) 18 m ; (3) 28 m (équilibre théorique) (Vitesse de progression : 10-12 cm/h).

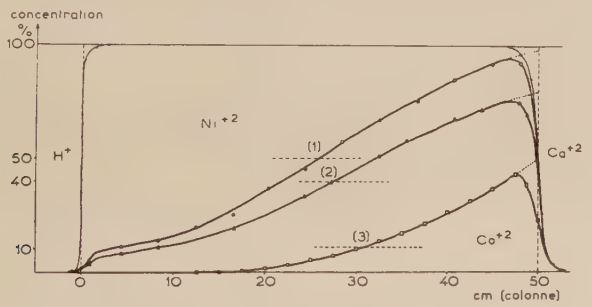


Fig. 3. — Développement par déplacement de bandes de mélanges Ni^{+2} + Co^{+2} par Ca^{+2} 0,5 M. Influence de la composition du mélange initial sur la bande à l'équilibre : (1) mélange Ni^{+2} 50 p. 100 + Co^{+2} 50 p. 100 ; (2) mélange Ni^{+2} 60 p. 100 + Co^{+2} 40 p. 100 ; mélange Ni^{+2} 89 p. 100 + Co^{+2} 11 p. 100. Parcours : (1) et (3) 30 m ; (2) 28 m (Vitesse de progression : 10-12 cm/h).

à titre d'exemple). Nous ne rappelons que les conclusions. Pratiquement, une bande étant amenée à l'équilibre, la détermination expérimentale de la constante $C = \frac{\log K}{h}$, qui est caractéristique d'un échange, dans des conditions données, permet de prévoir, en restant dans les mêmes conditions, les enrichissements accessibles.

Toutes les lois énoncées expriment que la séparation sera d'autant meilleure que la constante C sera plus grande. Nous sommes donc amenés maintenant à examiner les moyens dont nous disposons pour modifier C : d'une part, modifier la valeur de la H. P. T. E. h (qui doit être la plus petite possible) et d'autre part, modifier celle de K (qui doit être la plus grande possible), principalement en superposant une réaction chimique à la réaction d'échange.

CHAPITRE III

Étude de la hauteur du plateau théorique équivalent. Efficacité des colonnes d'échangeurs d'ions.

Au cours des deux chapitres précédents, nous avons vu le caractère fondamental que présente la hauteur du plateau théorique équivalent dans les séparations de corps de propriétés très voisines par la méthode de déplacement. L'efficacité des séparations dépend en grande partie de sa valeur et sera d'autant plus grande que cette hauteur sera plus petite.

Par définition, la notion de plateau théorique équivalent englobe toutes les causes d'étalement des fronts pouvant se produire dans une colonne. Un examen de ces différentes causes permet de reconnaître les facteurs physiques influant sur la hauteur du plateau théorique équivalent. Nous avons étudié l'influence des principaux de ces facteurs.

Il serait intéressant d'établir une relation entre cette grandeur expérimentale et des grandeurs réelles et imposables, de façon à pouvoir prévoir la valeur de la H. P. T. E. La grande complexité du phénomène d'échange d'ions sur colonne fait, qu'à l'heure actuelle, une telle relation n'existe pas dans le cas le plus général. Toutefois, la connaissance qualitative des phénomènes et l'interprétation de résultats expérimentaux peuvent servir de guides dans le choix des conditions pratiques pour une séparation avec la meilleure efficacité.

Nous allons d'abord examiner toutes les causes qui peuvent provoquer l'étalement d'un front dans une colonne, puis reconnaître les différents facteurs qui influent sur ces causes. La hauteur du plateau théorique équivalent doit donc dépendre de ces facteurs. Nous établirons expérimentalement la relation entre ceux-ci et la H. P. T. E.

Considérations théoriques qualitatives.

Causes d'étalement des fronts pouvant se produire dans une colonne. — La principale est la faible vitesse d'échange des ions entre la phase résine et la phase solution.

1° **Cinétique d'échange d'ions.** — Le mécanisme d'échange entre résine et solution peut-être décomposé en deux phénomènes lents : d'une part, la diffusion des ions dans la phase liquide, jusqu'à la surface des grains de résine ; et d'autre part, la diffusion des ions à l'intérieur des grains de résine. La cinétique suit donc les lois de la diffusion.

La théorie fut établie par Boyd, Adamson et Myers (17), puis confirmée par d'autres auteurs. Ils ont montré que la vitesse globale d'échange était limitée par le plus lent des deux phénomènes de diffusion ci-dessus : diffusion dans la résine aux fortes concentrations dans la solution extérieure ou diffusion dans la solution (couche de diffusion à la surface du grain de résine), aux faibles concentrations. Ils en ont établi les lois quantitatives, en partant des lois de Fick pour la diffusion.

Il y a lieu d'être très prudent pour appliquer ces lois aux échanges sur colonne. En effet, le concept de couche de diffusion de Nernst devient vraisemblablement sans valeur dans l'écoulement dans une colonne. De plus, les lois de la diffusion sphérique dans le grain de résine sont-elles applicables ? Néanmoins, certains auteurs (18) les ont utilisés pour établir des lois d'échange sur colonne.

Qualitativement, il apparaît que la vitesse d'échange dépendra des facteurs agissant sur la diffusion. En particulier :

a) Si la diffusion dans le liquide est la plus lente, on augmentera la vitesse globale d'échange en accélérant cette diffusion.

b) Si, inversement, c'est la diffusion dans la résine, on devra accélérer celle-ci. La nature de la résine, en particulier son degré de pontage, c'est-à-dire sa porosité, peut ici jouer un rôle important. La dimension des grains de résine joue un double rôle, d'une part sur la surface d'échange entre les deux phases, d'autre part, sur la distance maximum que les ions ont à parcourir dans la résine.

c) La vitesse dépend notablement, non seulement de la résine mais aussi de la nature des ions échangés, par leurs coefficients de diffusion.

d) La température a également une influence non négligeable.

Si on considère la colonne en fonctionnement dynamique, on constate que d'autres causes d'étalement des fronts peuvent venir s'ajouter à cette cause principale :

2° **La diffusion longitudinale** — La séparation par colonne a pour but de créer un gradient de concentration axial, qui provoque la diffusion longitudinale des ions, d'où un étalement des fronts.

Les coefficients de diffusion des ions dans la résine étant notablement plus petits que ceux dans l'eau, il est probable que la diffusion longitudinale se produit presque exclusivement dans la solution interstitielle. Par conséquent, plus le débit d'écoulement de la solution sera faible et moins ce phénomène sera négligeable, puisque la vitesse de déplacement des ions par diffusion s'ajoute à leur vitesse de déplacement par écoulement.

3° **Les irrégularités d'écoulement (ou « channelling effect »).** — L'écoulement de liquide dans la colonne n'est pas absolument uniforme. En fait, les irrégularités de remplissage et l'effet perturbateur des parois des colonnes font que les ions en solution progressent par des chemins différents entre les grains de résine. La vitesse d'écoulement des ions n'est donc pas dirigée axialement et de plus dépend de la grandeur des interstices entre les grains de résine. Ces irrégularités provoquent un étalement des fronts.

Celui-ci dépend des dimensions des grains de résine, de leur forme et surtout de la régularité avec laquelle a été fait le remplissage et du tassement de la résine dans la colonne.

Facteurs physiques influant sur la hauteur du plateau théorique équivalent. — Il est facile de prévoir quels sont les facteurs physiques qui agissent sur les causes précédentes et dans quel sens ils agissent.

1° **Le débit de la solution.** — Puisqu'on se rapprochera d'autant plus de l'équilibre que résine et solution resteront plus longtemps en contact, il est évident que le mouvement relatif de ces deux phases, c'est-à-dire le débit de liquide (la résine étant fixe), influe sur la H. P. T. E. En partant des très grands débits et en décroissant la H. P. T. E. doit décroître en même temps, la vitesse d'échange d'ions étant alors le phénomène prépondérant. Lorsque le débit est devenu assez faible, la H. P. T. E. peut recommencer à augmenter, la diffusion longitudinale devenant importante.

On peut décomposer la H. P. T. E. en une somme de trois termes, l'un représentant la contribution des irrégularités d'écoulement et indépendant du débit, un autre représentant la contribution de la diffusion longitudinale et inversement proportionnel au débit et le troisième représentant la contribution de la cinétique d'échange d'ions et fonction croissante du débit (19). Ce dernier terme peut être lui-même divisé en deux parties fonctions croissantes du débit et représentant la contribution de chacun des deux types de cinétiques possibles.

2° **La concentration de la solution.** — En ce qui concerne l'influence de la diffusion dans la résine sur la H. P. T. E., il est logique de penser que la grandeur déterminante est la vitesse de progression du front dans la colonne, c'est-à-dire dans la résine. Or, on peut influer sur celle-ci d'une part, par le débit de la solution, mais aussi par sa concentration.

Considérons en effet une colonne de 1 cm² de section, contenant une résine échangeuse d'ions de capacité C_R (1) et un front de déplacement

(1) C_R est définie ici en m. éq/ml de résine humide et tassée dans la colonne.

(stationnaire) entre 2 ions (1) et (2). Soit α ml le volume de solution interstitielle par unité de longueur de colonne et $(1-\alpha)$ ml celui de résine et soit v ml/sec le débit de la solution injectée au sommet de la colonne. Pendant une seconde, il a été envoyé en haut de colonne v ml de solution de (2) à la concentration C_0. Le front a donc progressé de v_R cm tels que :

$$v_R[\alpha C_0 + (1-\alpha)C_R] = vC_0$$

(en négligeant en 1re approximation la quantité dans la résine excédant sa capacité, due à l'effet Donnan). Donc, la vitesse de progression du front dans la colonne est :

$$v_R = \frac{vC_0}{\alpha C_0 + (1-\alpha)C_R}$$

Si la solution extérieure n'est pas trop concentrée (C_0 nettement $< C_R$) et si la résine est convenablement tassée (α nettement < 1) le terme αC_0 peut être négligé devant $(1-\alpha)\,C_R$. Par conséquent :

$$v_R \# \frac{vC_0}{C_R} \qquad (1)$$

La H. P. T. E. doit être une fonction croissante de v_R, et par conséquent, à débit constant, doit croître avec la concentration C_0 de la solution.

3° **Les dimensions des grains de résine.** — Diminuer la grosseur des grains de résine augmente la surface d'échange entre les deux phases et d'autre part, diminue la distance maximum que les ions ont à parcourir dans la résine pour atteindre soit la surface, soit le centre du grain et accélère donc la diffusion dans la résine. On peut s'attendre à ce que la H. P. T. E. soit une fonction croissante des dimensions des grains de résine.

Vouloir prévoir la forme de ces fonctions par des relations quantitatives nous semble sans valeur pratique. Il faut en effet faire un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui ont très peu de chance d'approcher les phénomènes réels.

Il nous a paru beaucoup plus sûr de préciser ces règles qualitatives par des résultats expérimentaux.

En dehors de ces facteurs physiques, qui traduisent les conditions de l'expérience, il est bon de rappeler d'autres facteurs qui influent sur la H. P. T. E., mais dont nous sommes beaucoup moins maîtres et que nous n'avons pas examinés :

La nature de la résine. — En particulier, sa porosité (p. 100 de divinylbenzène dans une résine styrène-divinylbenzène sulfonée, par exemple). Il est bien connu que, si on augmente la sélectivité de la résine (c'est-à-dire la constante d'équilibre d'échange), en augmentant

son « degré de pontage », on augmente aussi la H. P. T. E. par le ralentissement de la diffusion dans la résine.

La nature des ions échangés. — Les coefficients de diffusion sont en effet variables et dépendent en particulier des rayons des ions solvatés.

La température. — Son augmentation accélère tous les mouvements de diffusion et doit donc diminuer la H. P. T. E.

Enfin, *le remplissage des colonnes :* c'est là un point essentiel, un remplissage correct étant nécessaire pour éviter au maximum l'effet des irrégularités d'écoulement.

Étude expérimentale.

C'est encore l'échange Ni^{2+} — Co^{2+} qui a servi d'exemple pour l'étude expérimentale.

Détermination de la H.P.T.E. — Celle-ci a été faite par application des lois vérifiées au cours du chapitre Ier (pour les détails, voir Annexe expérimentale).

Résultats expérimentaux. — 1° Influence du débit. — La figure 4 représente les variations de la H. P. T. E. en fonction du débit pour différentes valeurs de la concentration C_0. Nous nous sommes limités aux débits compris entre 8 et 160 ml/heure/cm² et aux concentrations comprises entre 0,05 M et M. Il est pratiquement sans intérêt d'aller en dessous pour la méthode de déplacement, dont le principal intérêt est d'être une méthode de grand rendement.

Dans le domaine étudié, on constate que h croît continuellement avec le débit. Jusque-là, donc, la diffusion longitudinale est totalement négligeable. D'autre part, la valeur minimum de h atteinte étant très petite, on peut également considérer que l'effet des irrégularités d'écoulement est très faible.

Ceci est dû à un remplissage très soigné et un tassement énergique par un fonctionnement prolongé des colonnes. Finalement, seule la cinétique d'échange d'ions semble intervenir à ces valeurs de débit.

Le résultat est différent de celui obtenu en chromatographie gazeuse où la diffusion longitudinale intervient très rapidement, les gaz étant beaucoup plus diffusibles que les ions en solution.

2° Influence de la concentration. — Les mêmes résultats expérimentaux ayant été effectués avec deux paramètres variables (débit et concentration) ont été utilisés pour tracer différentes courbes montrant l'influence particulière de l'un ou l'autre des paramètres. La figure 5

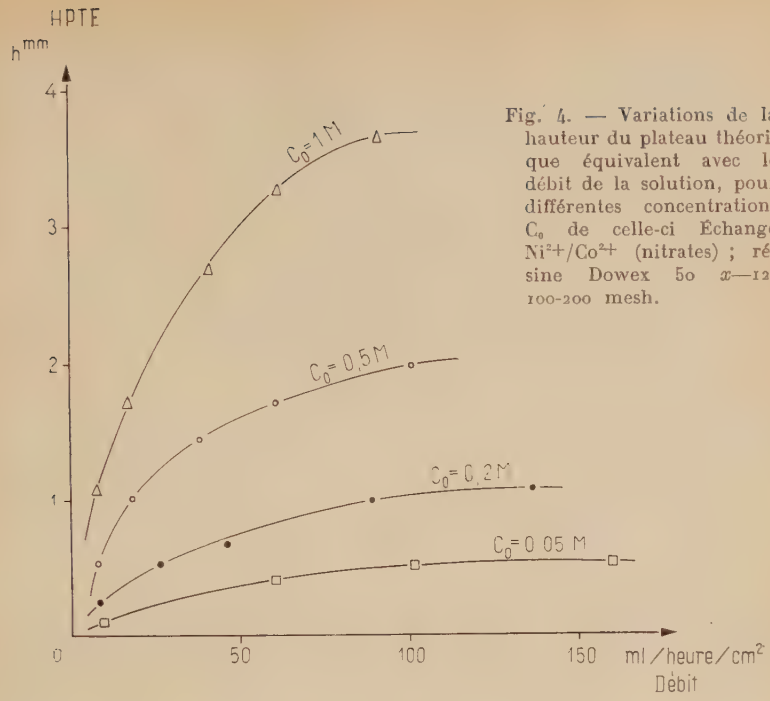


Fig. 4. — Variations de la hauteur du plateau théorique équivalent avec le débit de la solution, pour différentes concentrations C_0 de celle-ci Échange Ni^{2+}/Co^{2+} (nitrates) ; résine Dowex 50 x—12, 100-200 mesh.

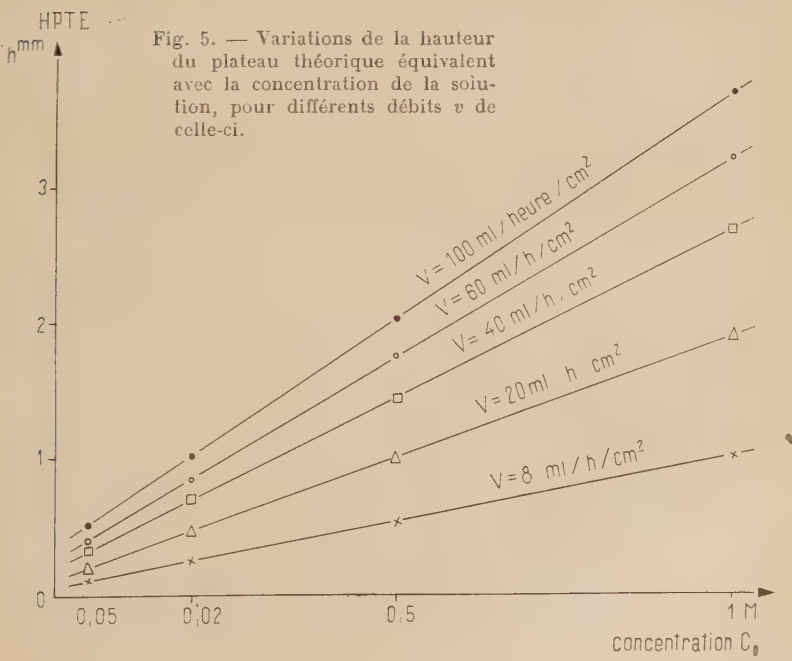


Fig. 5. — Variations de la hauteur du plateau théorique équivalent avec la concentration de la solution, pour différents débits v de celle-ci.

représente les variations de la H. P. T. E. en fonction de la concentration de la solution pour différents débits. On constate que, pour un débit donné, la H. P. T. E. est une fonction linéaire et croissante de la concentration C_0.

La relation empirique suivante rend compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus :

$$h = C^{te} + 0{,}23 \cdot 10^{-2} v + \frac{17{,}5 \cdot 10^{-2} v C_0}{1 + 4 \cdot 10^{-2} v} \qquad (2)$$

h étant exprimée en millimètres, v en millilitres/heure/cm² et C_0 en mole.

La constante est ici de l'ordre de 0,02 à 0,05 mm et rend probablement compte des irrégularités de remplissage. Le fait qu'on ait atteint $h = 0{,}1$ mm montre que ce point est probablement le plus important si l'on veut atteindre la valeur de H. P. T. E. la plus petite possible.

Les autres constantes de cette expression dépendent des autres facteurs physiques : dimensions des grains de résine, nature de la résine et des ions échangés, température.

3° **Influence des dimensions des grains de résine.** — Les résines que nous avons utilisées (Dowex 50 — x 12) étaient constituées de grains pratiquement sphériques et de diamètres compris entre :

— résine 200-400 mesh : 38 et 75 microns ;
— résine 100-200 mesh : 75 et 150 microns ;
— résine 50-100 mesh : 150 et 300 microns.

Nous avons fait des essais avec chacun de ces trois types de résine. Les essais ont peu de valeur théorique, le diamètre des grains d'un même type de résine pouvant varier du simple au double. Ils ont néanmoins un intérêt pratique, puisque c'est sous cette forme que se présentent commercialement les résines.

La figure 6 représente les variations de la H. P. T. E. en fonction des dimensions moyennes, pour différents débits de solution. On constate qu'en général, h croît avec le diamètre moyen des grains de résine et d'une façon approximativement linéaire.

Avec une résine 20-50 mesh (0,3 à 0,84 mm), $h = 3{,}2$ mm pour un débit de 16 ml/heure/cm² de solution 0,5 M ; cette valeur est en accord avec les résultats ci-dessus.

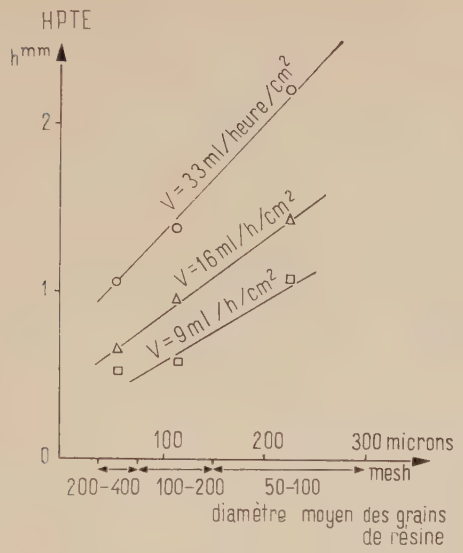


Fig. 6. — Variations de la hauteur du plateau théorique équivalent avec les dimensions des grains de résine, pour différents débits d'une solution de nitrates de nickel et cobalt 0,5 M. Résine Dowex 50, x — 12.

Conclusion.

Il est probable que les résultats obtenus dans ce cas particulier ont un caractère général et traduisent le comportement cinétique des colonnes d'échangeurs d'ions dans la méthode de déplacement. On peut donc en tirer un certain nombre de conclusions qui serviront de guide dans le choix des conditions pratiques pour d'autres séparations par cette méthode.

Lorsqu'on effectue une séparation d'une quantité donnée d'un mélange par développement par déplacement, il y a lieu de tenir compte de trois facteurs différents :

a) La constante d'échange des constituants du mélange qui fixe le chemin à faire parcourir à la bande pour l'amener à l'équilibre.

b) La hauteur du plateau théorique équivalent, qui fixe les enrichissements accessibles aux extrémités de la bande à l'équilibre et qui doit être évidemment la plus petite possible.

c) Enfin, le temps nécessaire pour amener cette bande à l'équilibre, c'est-à-dire la vitesse de progression v_R de la bande dans la colonne.

Or, l'étude précédente montre l'existence d'une relation entre H. P. T. E. et v_R. Cette relation peut être écrite, d'après (2) :

$$h = C^{te} + 0{,}23 \cdot 10^{-2} v + \frac{32{,}5 \cdot 10^{-2} v_R}{1 + 4 \cdot 10^{-2} v} \qquad (3)$$

ou bien :

$$h = C^{te} + 0{,}43 \cdot 10^{-2} \frac{v_R}{C_0} + \frac{32{,}5 \cdot 10^{-2} v_R}{1 + 7{,}4 \cdot 10^{-2} \frac{v_R}{C_0}}. \qquad (3')$$

Ces expressions montrent que h est une fonction croissante de v_R et qu'il y a donc lieu de faire un compromis entre la plus grande vitesse possible pour diminuer le temps d'équilibrage de la bande et la plus petite possible pour diminuer la H. P. T. E. Il y a intérêt à choisir la vitesse minimum, quitte à augmenter le diamètre des colonnes pour traiter plus de produit.

Si on fixe cette vitesse, les relations (3) et (3') montrent que h est une fonction croissante de C_0, mais décroissante de débit v. On a donc intérêt à utiliser des solutions les plus diluées possibles et à augmenter leur débit en conséquence. Là encore, un compromis est à faire pour des raisons pratiques : les solutions trop diluées amènent à manipuler des volumes considérables de solution et d'autre part, la différence d'affinité des ions pour la résine semble augmenter avec la concentration de la solution.

Enfin, l'utilisation de grains de résine les plus fins améliore les séparations. Le remplissage des colonnes a également une influence notable.

L'importance des variations de la H. P. T. E. avec ces facteurs physiques, dans le domaine que nous avons étudié, montre celle de la H. P. T. E. dans les séparations de corps de propriétés voisines par la méthode de déplacement.

CHAPITRE IV

Utilisation des réactions chimiques (formation de complexes) pour modifier les équilibres d'échange d'ions.

Si l'on superpose à une réaction d'échange d'ions entre résine et solution des réactions de formation de complexes en solution, la différence de stabilité des complexes des deux ions échangés modifie l'équilibre final, donc les séparations de ces deux ions sur colonne.

Ce fait a été utilisé, d'une part pour l'étude des réactions de formation

de complexes, en particulier par J. Schubert et ses collaborateurs (20) et S. Fronaeus (21), et d'autre part pour améliorer les séparations sur colonnes. En ce qui concerne la méthode de développement par déplacement, toutes les applications publiées jusqu'aujourd'hui (10) à (14) ont utilisé qualitativement ce phénomène. Nous avons donc entrepris une étude systématique du déplacement de l'équilibre d'échange d'ions par formation de complexes et de son influence sur les séparations d'ions d'affinités voisines par la méthode de développement par déplacement.

Calcul des variations de la constante d'échange entre des ions d'affinités voisines au cours d'une réaction de formation de complexes.

La détermination de cette constante étant effectuée par analyse frontale nous reprendrons le raisonnement précédemment établi (voir annexe expérimentale).

Nous supposerons que, sur une colonne de résine échangeur de cations, nous envoyons une solution influente contenant deux cations M_1^{m+} et M_2^{m+} d'affinités voisines (donc de même charge $m+$), M_2^{m+} ayant une affinité pour la résine supérieure à celle de M_1^{m+}. Ce mélange déplace l'ion initial de la résine et entre celle-ci et la solution s'établit la réaction d'échange :

$$(M_1^{m+})_R + (M_2^{m+})_S \rightleftarrows (M_1^{m+})_S + (M_2^{m+})_R$$

$$K = \frac{|M_1^{m+}|_S \, |M_2^{m+}|_R}{|M_1^{m+}|_R \, |M_2^{m+}|_S} = 1 + \varepsilon. \qquad (1)$$

1° **Enrichissement par analyse frontale.** — La solution-mélange de M_1 et M_2 subit un enrichissement frontal en l'un des ions. Lorsqu'elle apparaît au bas de la colonne, on recueille l'effluent jusqu'à ce qu'on retrouve la composition du mélange initial : soit v ml de mélange enrichi, après V ml de solution analysée fixée sur la colonne.

Nous appellerons : x_i, la fraction molaire de M_2 total (sous forme M_2^{m+} libre + complexes) dans la solution initiale ; X, celle dans les v ml d'effluent recueillis ; y_i, la fraction molaire de M_2 total dans la résine ; $1 - x_i$, $1 - X$, $1 - y_i$, les fractions molaires correspondantes de M_1 total ; C_0, la concentration initiale totale de M_1 et M_2 en solution aqueuse; et C_R, la concentration totale de M_1 et M_2 dans la résine en équilibre avec la solution initiale.

Exprimons le bilan en M_2, par exemple : la quantité totale de M_2 (M_2^{m+} libre + complexes) dans les v ml d'effluent recueillis, est égale à la quantité totale de M_2 envoyée sur la colonne, moins la quantité restée dans la colonne :

$$\left.\begin{aligned} \rho C_0 X &= (V + \rho)\, C_0 x_i - V c_0 y_i \\ x_i - X &= \frac{V}{\rho}(y_i - x_i). \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Définissons une constante apparente d'échange :

$$K' = \frac{|\,M_2 \text{ total}\,|_R \,|\,M_1 \text{ total}\,|_S}{|\,M_2 \text{ total}\,|_S \,|\,M_1 \text{ total}\,|_R} = 1 + \varepsilon'$$

$$= \frac{y_i}{1 - y_i} \times \frac{1 - x_i}{x_i}.$$

La mesure de X conduit donc à la détermination de K′ par la relation :

$$\varepsilon' = \frac{1 - \dfrac{X}{x_i}}{\dfrac{V}{\rho}(1 - x_i) - (x_i - X)}. \quad (3)$$

2° **Enrichissement par analyse frontale inverse.** — Dans certains cas, il est plus aisé de déterminer la constante apparente K′ par analyse frontale inverse : la solution initiale précédente est envoyée sur la colonne jusqu'à ce que toute la résine soit en équilibre avec elle. Puis on déplace le mélange par une solution développante d'un ion ayant pour la résine une affinité supérieure à M_1 et M_2. L'effluent subit un enrichissement en l'un des ions dans la zone frontale en-dessous du développeur ; soit ρ ml de mélange enrichi pour V ml de solution-mélange déplacés de la colonne.

Le bilan en M_2 s'exprime cette fois de la façon suivante :

La quantité de M_2 initialement dans la résine est égale à celle dans la solution déplacée :

$$V C_0 y_i = (V - \rho)\, C_0 x_i + \rho C_0 X.$$

La mesure de X conduit maintenant à la détermination de K′ par la relation :

$$\varepsilon' = \frac{\dfrac{X}{x_i} - 1}{\dfrac{V}{\rho}(1 - x_i) - (X - x_i)}. \quad (4)$$

3° **Relation entre la constante apparente K′ et la constante vraie K.** — La constante K s'exprime en fonction des concentrations en cations métalliques libres, tandis que K′ s'exprime en fonction des concentrations totales de M_1 et M_2 (libres ou sous forme de complexes). Il suffit donc d'établir une relation entre ces deux types de grandeurs.

$$|\,\mathbf{M_2}\text{ total}\,|_S = x_i C_0 = |\,M_2^{m+}\,|_S + |\text{ complexes de } M_2|_S$$
$$(1 - x_i)C_0 = |\,M_1^{m+}\,|_S + |\text{ complexes de } M_1|_S$$
$$y_i C_R = |\,M_2^{m+}\,|_R + |\text{ complexes de } M_2|_R$$
$$(1 - y_i)C_R = |\,M_1^{m+}\,|_R + |\text{ complexes de } M_1|_R$$

La relation entre K′ et K est donc :

$$\frac{K'}{K} = \frac{\left(1 - \dfrac{|\text{ complexes de } M_1|_R}{(1-y_i)C_R}\right)\left(1 - \dfrac{|\text{ complexes de } M_2|_S}{x_i C_0}\right)}{\left(1 - \dfrac{|\text{ complexes de } M_2|_R}{y_i C_R}\right)\left(1 - \dfrac{|\text{ complexes de } M_1|_S}{(1-x_i)C_0}\right)}.$$

Cette relation peut prendre différentes formes selon les cas, dont nous allons envisager un certain nombre.

a) **Cas où la concentration des complexes dans la résine est négligeable.** — Ceci se produit si différentes conditions sont remplies : les complexes formés sont non chargés ou anioniques et la concentration de la solution aqueuse n'est pas trop grande pour qu'il n'en pénètre pas des quantités appréciables dans la résine par équilibre de Donnan ; ou bien, quelle que soit la charge des complexes, ceux-ci sont suffisamment peu stables pour qu'on puisse négliger la très faible proportion existant dans la résine.

Appelons n la fraction de cation M complexé :

$$n = \frac{|\text{ complexes de M}|_S}{|\text{ M total }|_S}$$

(5) se ramène alors à :

$$K' = K\frac{1 - n_2}{1 - n_1}. \qquad (6)$$

Nous supposerons que nous opérons avec des solutions de concentration en $M_1 + M_2$ constante et égale à C_0 et contenant un complexant de concentration xC_0 croissante. Nous allons calculer les variations de K′ avec x.

Divers cas :

1° Un seul des cations (M_1 par exemple) donne lieu à une réaction de formation de complexes quantitative :

$$n_2 = 0$$
$$n_1 = \frac{x}{1 - x_i}$$

d'où :

$$K' = K\frac{1}{1 - \dfrac{x}{1 - x_i}}$$

soit :

$$\frac{1}{K'} = \frac{1}{K}\left(1 - \frac{x}{1 - x_i}\right) \qquad (7)$$

$\frac{1}{K'}$ varie linéairement quand la proportion de complexant augmente.

Quand $x = 1 - x_i$, tout M_1 est complexé et K′ devient du même ordre de grandeur que la constante de stabilité du complexe, c'est-à-dire très grande.

2° Les deux cations donnent des réactions quantitatives, mais l'un d'eux (M_1 par exemple) donne des complexes beaucoup plus stables que l'autre.

Tant que $x < 1 - x_i$:

$$n_2 = 0$$
$$n_1 = \frac{x}{1 - x_i}.$$

Et la loi de variation de K′ reste (7). Pour $x \geqslant 1 - x$, K′ devient encore très grande.

3° Les deux cations donnent des réactions quantitatives, mais les complexes ont des stabilités voisines.

Pour des stabilités identiques, $K' = K$ quel que soit x. Quand la différence de stabilité augmente, la courbe $K' = f(x)$ tend vers la droite d'équation (7).

On peut écrire quatre équations (la relation (6), les lois d'action de masses des réactions chimiques et le bilan exprimant que celles-ci sont quantitatives), qui permettent de calculer la forme de la courbe $K' = f(n)$.

4° Les réactions de formation de complexes ne sont pas quantitatives.

Les lois d'action de masses des réactions chimiques et les bilans permettent de calculer n_1 et n_2 en fonction de x, d'où $K' = f(x)$.

5° Les complexes formés sont des complexes anioniques que nous supposerons très stables pour simplifier.

Dans ce cas, pour maintenir l'électro-neutralité de la solution, un autre cation C^+ (en général, un alcalin) est présent.

Il faut donc tenir compte, non seulement de l'échange entre M_1^{m+} et M_2^{m+}, mais aussi de ces deux cations avec C^+, qui peut se fixer sur la résine.

Mais il est clair qu'il ne peut y avoir enrichissement frontal, ni en C^+, ni en M^{m+} par rapport à C^+, en raison de la condition d'électro-neutralité de la solution. En effet, un enrichissement en C^+ par exemple imposerait le même enrichissement en complexe anionique et par conséquent en M^{m+}. Ce qui est donc impossible.

b) **Cas où les complexes peuvent se fixer sur la résine.** — Ceci se produit si les complexes sont de même charge que les ions complexés, c'est-à-dire ici cationiques, et s'ils sont suffisamment stables pour exister dans la résine.

Supposons par exemple, pour simplifier, que $m = 2$ et que l'agent complexant est un anion A^-. Les réactions de formation de complexes sont successivement :

$$M_1^{2+} + A^- \rightleftarrows (M_1)A^+ \qquad k_1^1 = \frac{|M_1^{2+}||A^-|}{|(M_1)A^+|}$$

$$(M_1)A^+ + A^- \rightleftarrows (M_1)A_2 \qquad k_2^1 = \frac{|(M_1)A^+||A^-|}{|(M_1)A_2|}$$

$$(M_1)A_2 + A^- \rightleftarrows (M_1)A_3^- \qquad k_3^1 = \frac{|(M_1)A_2||A^-|}{|(M_1)A_3^-|}$$

. . . . . .

pour M_1, et :

$$M_2^{2+} + A^- \rightleftarrows (M_2)A^+ \qquad k_1^2 = \frac{|M_2^{2+}||A^-|}{|(M_2)A^+|}$$

$$(M_2)A^+ + A^- \rightleftarrows (M_2)A_2 \qquad k_2^2 = \frac{|(M_2)A^+||A^-|}{|(M_2)A_2|}$$

$$(M_2)A_2 + A^- \rightleftarrows (M_2)A_3^- \qquad k_3^2 = \frac{|(M_2)A_2||A^-|}{|(M_2)A_3^-|}$$

. . . . . .

pour M_2.

Les premiers complexes sont cationiques, donc susceptibles de se fixer sur la résine, en compétition avec les cations métalliques M^{2+}. D'autre part, les anions et les molécules neutres peuvent pénétrer dans la résine et nous supposerons que leur partage entre les deux phases est un équilibre de Donnan.

Fronaeus (21) considère les réactions d'échange entre les cations métalliques et leurs complexes cationiques et définit une affinité pour chacun d'eux. Il revient au même de définir une constante de dissociation du complexe MA^+ dans la résine. En effet, écrivons selon Fronaeus l'équilibre d'échange :

$$M_S^{2+} + 2MA_R^+ \rightleftarrows M_R^{2+} + 2MA_S^+$$

$$\frac{|M^{2+}|_R\,|MA^+|_S^2}{|M^{2+}|_S\,|MA^+|_R^2} = C^{te}.$$

La concentration $|A^-|_R$ est reliée à celle dans la solution par la relation de Donnan :

$$M_S^{2+} + 2A_S^- \rightleftarrows M_R^{2+} + 2A_R^-$$

$$\frac{|M^{2+}|_R \, |A^-|_R^2}{|\overline{M^{2+}}|_S \, |A^-|_S^2} = C^{te}.$$

En combinant membre à membre ces deux relations, il vient :

$$\frac{|M^{2+}|_R \, |MA^+|_S \, |A^-|_R}{|M^{2+}|_S \, |MA^+|_R \, |A^-|_S} = C^{te}.$$

Comme d'autre part dans la solution aqueuse :

$$\frac{|M^{2+}|_S \, |A^-|_S}{|MA^+|_S} = C^{te}.$$

Il vient :

$$\frac{|M^{2+}|_R \, |A^-|_R}{|MA^+|_R} = C^{te}, \overline{k_1}.$$

Ce raisonnement peut être étendu aux complexes supérieurs, susceptibles de passer dans la résine par équilibre de Donnan et que Fronaeus suppose ne pas être fixés. En effet, pour les complexes non chargés, d'après la relation de Donnan :

$$\frac{|MA_2|_R}{|MA_2|_S} = C^{te}.$$

D'autre part :

$$\frac{|M^{2+}|_R \, |A^-|_R^2}{|M^{2+}|_S \, |A^-|_S^2} = C^{te}.$$

D'où :

$$\frac{|M^{2+}|_R \, |A^-|_R^2}{|MA_2|_R} = C^{te}, \overline{k_1}\,\overline{k_2}.$$

Et ainsi de suite...

Il faut alors appliquer la relation générale (5) entre la constante vraie K et la constante apparente K′. On peut distinguer les mêmes cas que lorsqu'on négligeait les complexes dans la résine, selon les valeurs respectives des constantes k_1, k_2 ..., $\overline{k_1}$, $\overline{k_2}$, ...

Si nous appelons $\overline{\overline{n}}$ la fraction de cation M complexé dans la résine et n cette même fraction dans la solution, (5) devient :

$$K' = K \frac{(1 - n_2)(1 - \overline{n_1})}{(1 - n_1)(1 - \overline{n_2})}. \qquad (8)$$

Si par exemple M_1 seul donne lieu à une réaction de formation de complexe quantitative :

$$n_2 = \bar{n}_2 = 0$$

$$K' = K \frac{1 - \bar{n}_1}{1 - n_1}.$$

Vérification expérimentale.

Nous allons envisager un certain nombre d'exemples, en vue de mettre en évidence la validité du raisonnement ci-dessus.

1° **Déplacement de l'équilibre d'échange nickel(II)-cobalt(II) par du complexon III** (sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique). — Ni^{2+} et Co^{2+} donnent des complexes très stables avec le complexon III et de stabilités très nettement différentes : lorsqu'on ajoute du complexon III à une solution de Ni^{2+} et Co^{2+}, Ni^{2+} est d'abord seul complexé. Cet exemple correspond donc au cas a-2 (il correspond également au cas a-5, le complexe formé étant anionique :

$$Ni^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftarrows NiY^{2-} + 2H^+.$$

En fait, nous n'avons étudié les variations de K′ que lorsque xC_0 de complexon ajouté restait très petit et nous ne tiendrons pas compte ici du caractère anionique du complexe formé).

La figure 7 représente les variations de la constante apparente K′ et de $1/K'$ en fonction de la fraction de Ni^{2+} complexé, $\frac{x}{1 - x_i}$.

$1/K' = f(x)$ est sensiblement une droite de pente unité.

2° **Déplacement de l'équilibre d'échange nickel(II)-cuivre(II) par du complexon III.** — Ni^{2+} et Cu^{2+} donnent avec le complexon III des complexes très stables, mais de stabilités voisines : lorsqu'on ajoute du complexon III à une solution Ni^{2+} et Cu^{2+}, ces deux cations sont complexés en même temps et dans des proportions dépendant de l'équilibre :

$$CuY^{2-} + Ni^{2+} \rightleftarrows NiY^{2-} + Cu^{2+}$$

$$k = \frac{|NiY^{2-}||Cu^{2+}|}{|CuY^{2-}||Ni^{2+}|}.$$

Cet exemple correspond donc au cas a-3.

Ayant ajouté des quantités notables de complexon, il nous a également permis de vérifier le cas a-5. Nous avons constaté que la concentration en complexon reste constante en tout point de la colonne et à tout instant et que la capacité de la colonne en Ni^{2+} et Cu^{2+} diminue

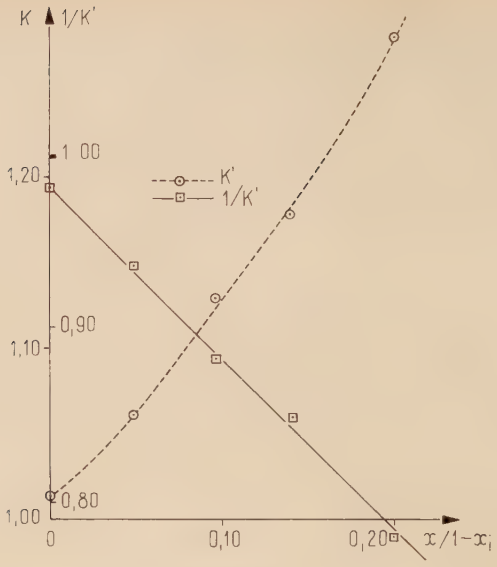


Fig. 7.

au fur et à mesure que la proportion en complexon, donc en Na^+, augmente.

Tenant compte de ce phénomène, la figure 8 représente les varia-

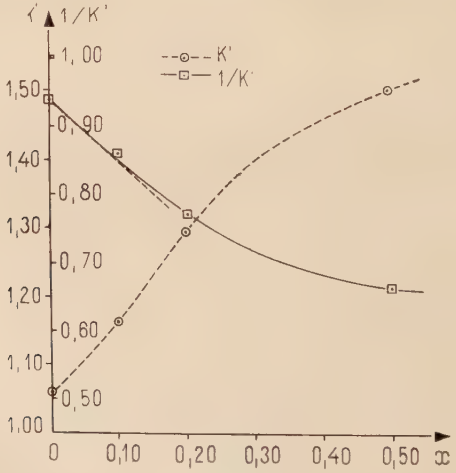


Fig. 8.

tions de K′ et de 1/K′ en fonction de la fraction x de nickel et cuivre complexés. Cette fois, la courbe $1/K' = f(x)$ s'écarte notablement d'une droite. Elle admet néanmoins pour tangente à l'origine une droite de pente unité, correspondant au fait que les premières portions de complexon complexent uniquement Cu^{2+}.

La forme de la courbe permet de déterminer la constante k définie ci-dessus. En effet, en combinant les différentes relations suivantes :

$$K' = K\,\frac{1-x_i}{x_i}\cdot\frac{|Ni^{2+}|_s}{|Cu^{2+}|_s}$$

$$|Ni^{2+}|_s + |Cu^{2+}|_s = (1-x)C_0$$

(la réaction de formation de complexes étant globalement quantitative),

$$|CuY^{2-}|_s = (1-x_i)C_0 - |Cu^{2+}|_s$$

$$|NiY^{2-}|_s = x_iC_0 - |Ni^{2+}|_s.$$

On arrive à :

$$k = \frac{|NiY^{2-}|\;|Cu^{2+}|_s}{|CuY^{2-}|_s\,|Ni^{2+}|_s} = \frac{K}{K'}\cdot\frac{1-x_i}{x_i}\cdot\frac{xK' - (1-x_i)(K'-K)}{xK\,\dfrac{1-x_i}{x_i} + (1-x_i)(K'-K)}.$$

Si $x_i = 0{,}5$:

$$k = \frac{K}{K'}\,\frac{(2x-1)K' + K}{(2x-1)K + K'}.$$

Dans le tableau suivant, nous donnons les valeurs de k et pk obtenues expérimentalement :

x	K′	k	pk
0	K = 1,085		
0,10	1,165	0,48	0,32
0,20	1,30	0,39	0,41
0,50	1,50	0,52	0,29

$pk = 0{,}35 \pm 0{,}06$

Ce résultat est en accord avec les valeurs 0,2-0,3 déterminées antérieurement par d'autres auteurs et d'autres méthodes (22) (conditions de milieu légèrement différentes).

3° **Déplacement des équilibres d'échange entre cuivre(II), nickel(II) et cobalt(II) par formation de complexes chlorures.** Ces trois cations métalliques donnent avec Cl^- des complexes très peu stables. Le premier complexe MCl^+ est théoriquement susceptible de se fixer sur la résine, mais les conditions sont telles que, pratique-

ment, nous pourrons négliger l'existence de MCl^+ dans la résine. Cet exemple correspond donc au cas a-4 du § I.

Nous rappelons qu'en appelant n la fraction de cation M^{2+} complexé :

$$K' = K \frac{1 - n_2}{1 - n_1}$$

soit :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{K' - K}{K} = \frac{n_1 - n_2}{1 - n}.$$

Si n_1 est assez petite devant 1 :

$$\frac{\Delta K}{K} \# n_1 - n_2.$$

La mesure de $\frac{\Delta K}{K}$ ne permet en fait que d'atteindre la différence $n_1 - n_2$; donc on pourra étudier les complexes de l'un des cations métalliques connaissant ceux de l'autre. Mais si l'un des deux cations ne donne aucun complexe, par exemple M_2, on a alors $n_2 = 0$, et :

$$\frac{\Delta K}{K'} = \frac{K' - K}{K'} = n_1.$$

La mesure de $\frac{\Delta K}{K'}$ permet d'atteindre directement les complexes de M_1.

Nous avons donc commencé par étudier les complexes chlorures de Ni^{2+} seul, en partant de mélanges de nitrates et chlorures (en proportions variables) de nickel et de calcium, le calcium étant supposé ne pas donner de complexes. La figure 9 représente les variations de K' en fonction de la proportion x de chlorure. Nous avons supposé que les nitrates des métaux étudiés étaient totalement dissociés et les constantes K correspondent aux solutions de nitrates purs et à l'ordre d'affinité pour la résine $Ca^{2+} > Ni^{2+}$. La figure 9 montre que la différence d'affinité entre Ca^{2+} et Ni^{2+} augmente avec la proportion de Cl^-, correspondant à la formation de complexes Ni^{2+} — chlorure.

Connaissant ceux-ci, nous avons ensuite étudié les complexes chlorures de Co^{2+} et de Cu^{2+}, en partant de mélanges nitrates et chlorures de nickel et de cobalt et de nickel et de cuivre. La figure 10 représente les variations de K' en fonction de la proportion x de chlorure, dans ces deux derniers cas. Les constantes K correspondent à $x = 0$ (nitrates purs) et à l'ordre d'affinité pour la résine $Co^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$. La figure 10 montre que les complexes Co^{2+} — chlorure sont très légèrement plus stables que Ni^{2+} — chlorure et que les complexes Cu^{2+} — chlorure sont nettement plus stables que les précédents, à tel point que l'ordre d'affinité Cu^{2+} — Ni^{2+} s'inverse lorsque $x = 0{,}4$.

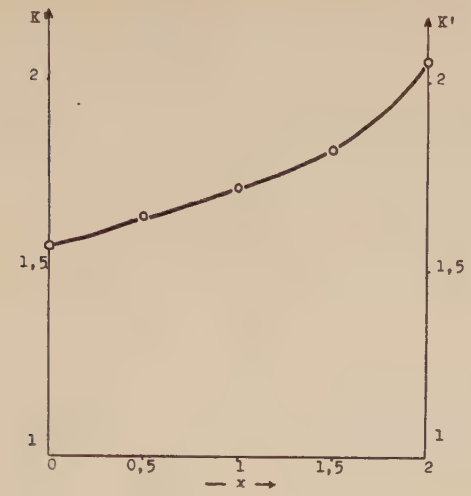


Fig. 9. — Variations de la constante apparente d'échange nickel-calcium en présence d'ions chlorures.

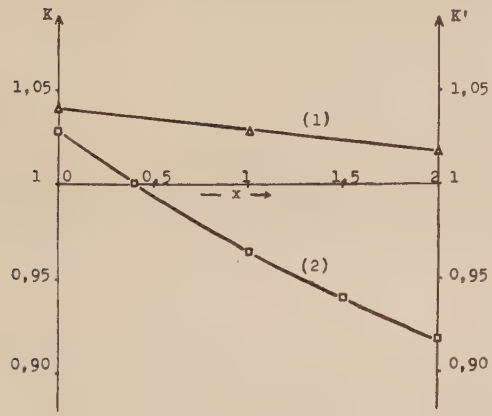


Fig. 10. — Variations de la constante apparente d'échange nickel-cobalt (1), et nickel-cuivre (2) en présence d'ions chlorures.

Interprétation des résultats. — On peut utiliser ces courbes expérimentales pour déterminer la valeur des constantes de dissociation des complexes étudiés.

a) Courbes de formation des complexes (n en fonction de Cl^-).

1° La courbe de la figure 9 donne directement $n_{Ni} = \frac{\Delta K}{K'}$ en fonction de x.

Pour calculer Cl^-, nous devons faire une hypothèse concernant la nature des complexes formés. Nous avons supposé que dans le domaine de concentration étudié, il ne se formait pratiquement que $NiCl^+$($|\ NiCl_2\ |$ restant négligeable devant $|\ NiCl^+\ |$).

On a alors :

$$|\ Cl^-\ | = (x - \frac{1}{2} n_{Ni}) C_0.$$

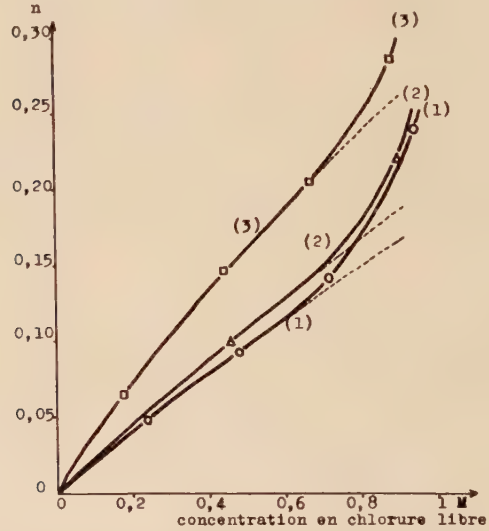


Fig. 11. — Courbes de formation des complexes chlorures du nickel (1), du cobalt (2) et du cuivre (3).

D'où la courbe de formation $n_{Ni} = f(|\ Cl^-\ |)$ du complexe $NiCl^+$ (courbe (1) figure 11).

2° La figure 10 donne directement les variations :

$$\frac{n_{Co} - n_{Ni}}{1 - n_N} \qquad \text{et} \qquad \frac{n_{Cu} - n_{Ni}}{1 - n_{Ni}} = \frac{\Delta K}{K}$$

en fonction de x.

Pour tracer n_{Co} et $n_{Cu} = f(|\ Cl^-\ |)$, nous devons faire, en plus de

l'hypothèse qu'il ne se forme que $CoCl^+$ et $CuCl^+$, un calcul de $|\ Cl^-\ |$ et de n_{Co} et n_{Cu} par approximations successives. En effet :

$$|\ Cl^-\ | = [x - \frac{1}{2}(n_{Co} + n_{Ni})]C_0.$$

D'autre part, la figure 10 fournit :

$$\frac{n_{Co} - n_{Ni}}{1 - n_{Ni}} = f(x).$$

Et la courbe (1) figure 11 :

$$n_{Ni} = f(|\ Cl^-\ |).$$

On arrive finalement aux courbes de formation $n_{Co} = f(|\ Cl^-\ |)$ et $n_{Cu} = f(|\ Cl^-\ |)$ des complexes $CoCl^+$ et $CuCl^+$ (courbes (2) et (3), figure 11).

b) Constantes d'équilibre des complexes. — Nous désignerons par k_1 la constante de dissociation :

$$k_1 = \frac{|\ M^{2+}\ ||\ Cl^-\ |}{|\ MCl^+\ |}$$

(en remplaçant les activités par les concentrations, on obtient une constante apparente, valable pour la force ionique $I \neq 1{,}5$ seulement). k_1 s'exprime par :

$$k_1 = \frac{1 - n_1}{n_1}\ |\ Cl^-\ |.$$

Les courbes de formation $n = f(|\ Cl^-\ |)$ permettent donc de calculer k_1.

1° *Complexe* $NiCl^+$:

x	n_{Ni}	$\|\ Cl^-\ \|$	k_1
0,5	0,049	0,238	4,62
1	0,093	0,477	4,65
1,5	0,143	0,714	4,30
2	0,242	0,940	2,9

Les écarts observés proviennent probablement soit de la variation de force ionique lorsque n_{Ni} commence à devenir notable, soit de la

formation de $NiCl_2$ aux fortes concentrations en chlorure. Compte tenu de ceci, la précision des mesures est telle qu'on peut estimer :

$$k_1 = 4{,}6 \pm 0{,}1 \qquad \text{(en éq/litre)}$$

2° *Complexe* $CoCl^+$:

x	n_{Co}	$\lvert Cl^- \rvert$	k_1
1	0,100	0,4525	4,07
2	0,220	0,894	3,20

Même écart aux fortes valeurs de $\lvert Cl^- \rvert$.

$$k_1 = 4{,}0 \pm 0{,}1 \qquad \text{(éq/litre)}$$

3° *Complexe* $CuCl^+$:

x	n_{Cu}	$\lvert Cl^- \rvert$	k_1
0,4	0,065	0,175	2,52
1	0,146	0,440	2,57
1,5	0,205	0,666	2,58
2	0,286	0,8785	2,20

L'écart est plus faible et ne se produit que pour la plus forte valeur de $\lvert Cl^- \rvert$.

$$k_1 = 2{,}5 \pm 0{,}1 \qquad \text{(éq/litre)}$$

Ces valeurs de constantes sont en accord avec les valeurs données par quelques auteurs pour Cu^{2+} (23) et pour Ni^{2+} (24) (en fait, peu d'études quantitatives ont été faites sur ce sujet).

Partie opératoire. — Voir le détail des opérations dans l'annexe expérimentale.

Conclusion.

Les résultats obtenus montrent l'influence considérable des réactions chimiques sur les séparations d'ions d'affinités voisines sur colonnes d'échangeurs d'ions. Si deux ions ont des propriétés chimiques très nettement différentes, il est facile de les séparer quantitativement par addition d'un composé qui complexe ces deux ions différemment. Nous avons signalé précédemment qu'une constante d'échange de l'ordre de 1,2 à 1,3 est alors suffisante pour obtenir une séparation très facile et des fronts de séparation extrêmement nets.

Si les deux ions ont aussi des propriétés chimiques voisines, il est cependant possible d'influer notablement sur la séparation, en ajoutant un composé complexant même très faiblement ces ions. Dans la méthode de développement par déplacement, l'utilisation de complexes très peu stables et de stabilités très peu différentes, peut permettre d'une part de diminuer considérablement le parcours d'équilibre d'une bande, d'autre part d'améliorer les séparations grâce au redressement des fronts dans une bande à l'équilibre.

D'un autre point de vue, on peut utiliser les variations de la constante d'échange entre deux ions au cours de l'addition d'un composé complexant pour l'étude des réactions de formationde complexes en solution aqueuse. Pour la détermination des constantes d'échange, l'analyse frontale fournit ici un moyen plus sensible que les méthodes habituelles, permettant de déterminer avec précision des constantes de dissociation de complexes très peu stables. Rappelons que, jusqu'ici, les études de réactions à l'aide des échangeurs d'ions ont été surtout effectuées par une méthode d'équilibre : une solution contenant un ion échangeable et des quantités variables d'un réactif complexant est agitée avec une quantité déterminée de résine, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. On détermine ensuite le partage de l'ion complexé entre les deux phases (20) (21). La méthode de simple équilibre est limitée par la précision sur la détermination du coefficient de partage, ou plus exactement, sur les variations du coefficient de partage. Cette précision dépend elle-même de celle sur les mesures de concentration dans les deux phases. Il apparaît donc que la méthode est limitée à l'étude de réactions de formation de complexes suffisamment stables pour que les variations du coefficient de partage quand on ajoute le réactif complexant soient appréciables avec une précision suffisante. Au contraire, l'analyse frontale permet de déterminer les constantes d'échanges avec une grande précision et constitue donc une amélioration. Elle nécessite, cependant, pour être utilisée avec sa sensibilité maximum, que les deux ions dont on effectue l'analyse frontale aient des affinités pour la résine les plus voisines possibles.

CHAPITRE V

Séparations en continu à l'aide de colonnes à contre-courant résine-solution.

Les colonnes à résine fixe, telles que nous les avons utilisées jusqu'ici, présentent l'inconvénient d'obliger à faire des séparations en discontinu, en fixant une bande, la développant, enfin seulement en la fractionnant pour recueillir les éléments séparés ou enrichis. Il semble plus avantageux d'utiliser des colonnes à contre-courant où résine et solution se déplacent en sens contraire, de sorte que la bande des éléments à séparer reste stationnaire dans la colonne. On peut alors opérer en continu, en injectant en permanence le mélange au milieu de la bande immobile et en soutirant simultanément les éléments séparés ou enrichis aux extrémités de la bande.

Il existe plusieurs types de colonnes à contre-courant solide-liquide. L'une d'elles a été réalisée par le Commissariat à l'Énergie Atomique, avec le concours de la Société Sogreah, et a fait l'objet d'un rapport descriptif (25). Le Commissariat à l'Énergie Atomique nous a fourni un modèle réduit de cet appareil, utilisable au laboratoire, que nous décrivons en détail dans l'Annexe expérimentale. Le principe en est le suivant : dans la colonne verticale, la résine descend en lit compact (c'est-à-dire que les grains sont immobiles les uns par rapport aux autres) et la solution est ascendante ; le débit solide est réglé par un moyen hydrodynamique qui a l'avantage de ne pas détériorer la résine.

La preuve expérimentale étant faite que des colonnes à contre-courant résine-solution sont technologiquement réalisables, nous allons envisager les différents procédés d'utilisation à des fins de séparations et poser les bases des calculs des débits nécessaires pour un fonctionnement continu invariable.

A titre d'application et pour utiliser les résultats des chapitres précédents, nous avons ensuite examiné le cas de la séparation en continu du nickel et du cobalt.

Principe des séparations à l'aide de colonnes à contre-courant.

On peut distinguer trois façons de réaliser une séparation de deux éléments en continu, selon les schémas de la figure 12.

1° En opérant de la même façon qu'avec une colonne à résine fixe,

on réalise une bande de longueur l_0 des deux éléments M_1 et M_2 entre un ion A d'affinité plus faible et un ion développeur D d'affinité supérieure (schéma *a*, fig. 12). La résine introduite à la partie supérieure de la colonne est sous forme A et par conséquent, la solution effluente est une solution de A. La solution introduite à la partie inférieure est une solution de D et par conséquent, la résine est recueillie sous forme D. On la régénère sous forme A avant de la recycler au sommet de la colonne. Les débits de résine et de solution sont réglés de telle sorte que la bande conserve une position fixe dans la colonne, c'est-à-dire que les fronts de A en haut et de D en bas soient immobiles.

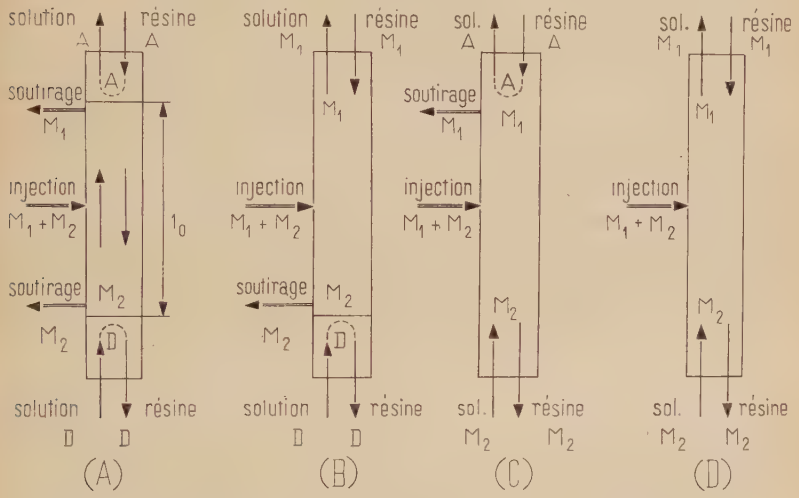


Fig. 12. — Schémas des séparations à l'aide de colonnes à contre-courant.

En fonctionnement productif, on injecte une solution-mélange de M_1 et M_2 dans la partie médiane de la colonne et on soutire des solutions pures ou enrichies aux deux extrémités de la bande. Les débits correspondants seront fixés par les calculs plus loin.

2° Il n'y a rien de changé dans le processus d'échange et de séparation si l'on suppose que l'une des extrémités de la bande se trouve située hors de la colonne. S'il s'agit du front de déplacement de A, où se trouve enrichi M_1, il suffit d'introduire la résine en haut de colonne sous forme M_1 (schéma *b*, fig. 12). La solution effluente contient M_1, passé de la résine à la solution par échange, et par conséquent peut servir à régénérer la résine D recueillie en bas de colonne. L'opération immobilise une certaine quantité de M_1 pur, qui est continuellement récupérée. M_2 reste localisé dans la colonne au-dessus du front de déplace-

ment par D. Les débits de résine et de solution sont réglés de telle sorte que ce front reste immobile dans la colonne.

Pour la production, on injecte une solution de mélange M_1 et M_2 dans la partie médiane de la colonne et on soutire M_2 pur ou enrichi près du front de déplacement par D. Quant à M_1 séparé, il vient s'ajouter à celui de la solution effluente ; c'est donc une partie de celle-ci qu'on prélève pour obtenir M_1 pur.

Le raisonnement est analogue dans le cas où c'est le front de déplacement par D qui se trouve hors de la colonne (schéma *c*, fig. 12). On introduit en bas une solution de M_2 et on recueille une résine M_2 qu'on régénère en A.

Ces méthodes sont intéressantes dans le cas où l'on ne peut pas trouver soit un ion A d'affinité inférieure à M_1 et M_2, soit un ion développeur D. Par exemple, nous verrons plus loin que pour séparer nickel et cobalt en continu, il est préférable d'opérer en milieu sulfate. Il est alors difficile de trouver un sulfate bon marché dont le cation ait plus d'affinité pour la résine sulfonée que Ni^{2+} et Co^{2+}. En particulier, Ca^{2+} ne convient plus, puisque $CaSO_4$ est peu soluble. Le processus correspondant au schéma *c* est donc avantageux : on injecte une solution de sulfate de cobalt en bas de colonne, recueille une résine Co^{2+} qu'on régénère par un acide en une résine H^+, récupérant ainsi la totalité du cobalt.

3° Enfin, on peut supposer les deux extrémités de la bande hors de la colonne, c'est-à-dire introduire une résine M_1 en haut de la colonne et une solution M_2 en bas, conformément au schéma *d* de la figure 12. De bas en haut de la colonne, les ions se répartissent depuis M_2 pur à M_1 pur. On injecte dans la partie médiane une solution de mélange M_1 et M_2 et les deux ions se retrouvent séparés, M_2 dans la résine recueillie en bas et M_1 dans la solution effluente en haut.

Ce processus permet de supprimer les deux ions A et D dont les affinités encadrent celles de M_1 et M_2 et rend donc la méthode utilisable dans tous les cas. En effet, ayant deux ions voisins, il est toujours possible, en les fixant dans la résine, de les séparer par suite de leur différence d'affinités et, par conséquent, de réaliser le déplacement de l'un d'eux par l'autre ayant une affinité pour la résine plus grande.

Calcul des débits pour un fonctionnement continu invariable.

Dans tout ce qui suit, nous supposerons que nous avons affaire à une bande de longueur l_0 localisée totalement dans la colonne, où l'on introduit, en haut, la résine sous forme A et, en bas, la solution de D (§ 1 ci-dessus).

Soient : c_R la capacité de la résine (en méq/g de résine sèche) et c_0 la concentration de D dans la solution injectée en bas (en méq/ml). Nous appellerons respectivement : M, le débit de résine (en g par unité de temps) ; V, le débit

de solution de D (en ml par unité de temps) ; v, le débit de solution-mélange de M_1 et M_2 injectée au milieu de la colonne (en ml par unité de temps) ; v_1 et v_2, les débits des soutirages de solutions enrichies en M_1 et en M_2 ($v = v_1 + v_2$). Nous supposerons que la solution-mélange injectée a une concentration totale $|M_1| + |M_2|$ égale à c_0. Il en est de même pour les soutirages. De cette façon, les équations traduisant les bilans en quantités, que nous allons écrire, vont se simplifier et ne faire intervenir que les débits (fig. 13).

1° Production nulle (reflux total). — On n'injecte rien dans la bande : v, v_1 et v_2 sont nuls. En fonctionnement invariable, la bande garde une position fixe dans la colonne. C'est donc que la quantité totale d'ions emmenée par la résine vers le bas par unité de temps est égale à celle emmenée par la solution vers le haut :

$$Mc_R = Vc_0.$$

La mise en équilibre de la bande répond aux conditions fixées dans le chapitre II. Si la constante d'échange entre M_1 et M_2 est $K = 1 + \varepsilon$ et si la bande contient une quantité totale d'ions M_1 et M_2 égale à Q, le volume de développeur nécessaire est $\frac{Q}{\varepsilon}$; c'est-à-dire que la bande sera à l'équilibre au bout d'un temps égal à $\frac{Q}{\varepsilon V c_0}$. A ce moment, la répartition de M_1 et M_2 dans la colonne sera celle vue au chapitre II (front de séparation bilogarithmique symétrique, dont l'étalement est d'autant plus important que ε est plus petit et que la hauteur du plateau théorique équivalent h est plus grande).

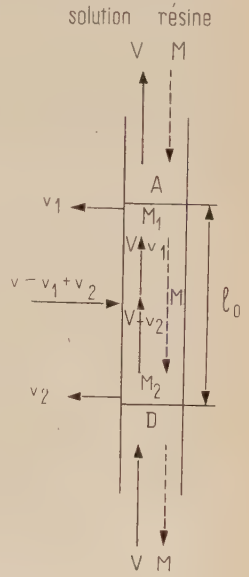


Fig. 13. — Schéma de fonctionnement d'une colonne à contre-courant résine-solution.

2° Fonctionnement productif (reflux partiel). — Notons tout d'abord que la condition pour que la bande conserve une position fixe dans la colonne reste la même :

$$Vc_0 = Mc_R. \qquad (1)$$

Nous allons maintenant examiner les phénomènes qui se produisent à l'intérieur de la bande et qui permettent de fixer v, v_1 et v_2. Avant d'effectuer les calculs, nous commencerons par exposer qualitativement ce qui se produit lorsqu'on injecte une solution à séparer au milieu de la colonne.

Supposons que l'on introduise en un laps de temps dt une petite quantité dq de mélange au milieu de la bande, soit dq_1 de M_1 et dq_2 de M_2. Elle se localise à cet endroit dans la colonne, en partie par fixation dans la résine, en partie dans la solution interstitielle, provoquant un accroissement de longueur dl de la bande. Une séparation commence alors par les mécanismes de l'analyse frontale et de l'analyse frontale inverse, c'est-à-dire qu'il se produit un trans-

port de M_2 par la résine dans le sens d'écoulement de celle-ci jusqu'à la partie inférieure de la bande et un transport de M_1 par la solution jusqu'à la partie supérieure de la bande. Nous avons calculé chapitre II les quantités transportées par analyse frontale et analyse frontale inverse, qui sont bien définies et imposées par le phénomène lui-même. Elles s'expriment en fraction de mole transportée, dQ_1 et dQ_2, par mole déplacée, correspondant donc à un laps de temps dt. Si $\frac{dq_1}{dt}$ et $\frac{dq_2}{dt}$ sont respectivement inférieurs ou égaux à $\frac{dQ_1}{dt}$ et $\frac{dQ_2}{dt}$, tout dq introduit est donc entièrement séparé au fur et à mesure et transporté aux deux extrémités de la bande, où on peut le prélever pour ramener celle-ci à sa longueur initiale. Mais si $\frac{dq_1}{dt}$ et $\frac{dq_2}{dt}$ sont supérieurs à $\frac{dQ_1}{dt}$ et $\frac{dQ_2}{dt}$, dq n'est que partiellement séparé et il en résulte qu'au milieu de la bande l'excédent subsiste sous forme d'un élément de longueur dl' avec la composition du mélange initial. D'autre part, si on prélève dq_1 et dq_2 aux extrémités de la bande, ces quantités ne sont pas compensées par la séparation, et il en résulte un appauvrissement des extrémités en M_1 et M_2 purs. Dans ces conditions, un fonctionnement continu invariable est impossible. D'où la notion de production maximum (correspondant au reflux minimum) : c'est la vitesse de séparation théoriquement permise par le phénomène d'analyse frontale et analyse frontale inverse.

Les conditions dans lesquelles on peut atteindre cette production maximum ont été précisées au chapitre II à l'occasion du calcul de l'enrichissement par analyse frontale. Il faut supposer que le point d'injection est situé dans une région « plateau », où résine et solution sont en équilibre avec la composition du mélange initial (fractions molaires x_i, $1 - x_i$ pour M_1 et M_2 en solution et y_i, $1 - y_i$ pour M_1 et M_2 dans la résine) et que les points de soutirage sont situés dans une région où ne subsiste qu'un ion pur, soit M_1 en haut ($x = y = 0$) et M_2 en bas ($x = y = 1$). Ceci exige que la distance entre point de soutirage et point d'injection est suffisamment grande pour que le front d'analyse frontale entre le mélange initial (x_i, y_i) et un ion pur puisse se développer entièrement. Cette distance dépend de ε et de la H. P. T. E. h, donc entre autres, des débits V et M, de la grosseur des grains et de la concentration c_0 ; mais les résultats expérimentaux obtenus permettent d'affirmer que pour les ions d'affinités très voisines ($\varepsilon < 0{,}02$), elle conduirait à des dimensions de colonne trop importantes en général.

Dans ce cas, et pour une bande de longueur limitée, une concession doit être faite, soit concernant le taux de production, soit concernant l'efficacité de la séparation, c'est-à-dire la pureté des solutions soutirées. En effet, si on maintient le taux de production, on conserve la région « plateau » médiane, mais alors les extrémités de la bande ne sont constituées que de mélanges M_1 et M_2 simplement enrichis en M_1 ou en M_2. On sépare beaucoup de produit, mais on le sépare mal. Au contraire, on laisse s'effectuer une séparation par développement par déplacement jusqu'à ce que les ions soient pratiquement purs à chaque extrémité de la bande (il en résulte alors la disparition de la région « plateau » médiane et un chevauchement des fronts d'analyse frontale et d'analyse frontale inverse, analogue à ceux observés sur les courbes 1 et 2

de la figure 2 par exemple). Pour cela, on doit évidemment diminuer le taux de production et le maintenir ainsi plus faible en régime invariable. Le front entre M_1 pur et M_2 pur est d'autant moins étalé que le taux de production est plus faible et à la limite, à production nulle, c'est un front d'équilibre, correspondant à l'enrichissement maximum. De cette façon, on sépare donc peu de produit, mais on le sépare efficacement.

Pratiquement, on choisira en général un moyen terme, production suffisante et efficacité suffisante, qui dépend de chaque cas, en particulier des proportions du mélange initial.

Effectuons maintenant le calcul du taux de production, c'est-à-dire du débit v d'injection.

a) *Taux de production maximum pour une séparation d'efficacité totale.* — Considérons le volume de colonne compris entre la section d'injection et la section de soutirage supérieur. En fonctionnement continu invariable, il y a conservation des quantités de M_1 et M_2 dans ce volume, c'est-à-dire : ce qui sort par soutirage et par la résine descendante est compensé par ce qui entre (par injection et par la solution ascendante). Par unité de temps et pour M_1 par exemple :

$$Mc_R(1-y) + v_1 c_0 = (V - v_2)\, c_0(1-x_i) + v c_0(1-x_i) = (V + v_1)\, c_0(1-x_i).$$

Soit, comme $Mc_R = Vc_0$ (1) :

$$v_1 = V\frac{y_i - x_i}{x_i}.$$

On montre de même que :

$$v_2 = V\frac{y_i - x_i}{1 - x_i}.$$

Le taux de production maximum est donc :

$$\frac{v_M}{V} = \frac{y_i - x_i}{x_i(1 - x_i)}$$

$$\frac{v_M}{V} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon x_i} \neq \varepsilon. \qquad (2)$$

Il est fixé par la différence d'affinité entre M_1 et M_2.

On soutire alors $(v_1)_M = v_M(1 - x_i)$ de M_1 pur et $(v_2)_M = v_M x_i$ de M_2 pur.

La répartition des concentrations dans la colonne est celle étudiée théoriquement et vérifiée au chapitre I[er].

b) *Taux de production maximum pour une séparation d'efficacité partielle* (simple enrichissement). — Nous considérons le même volume qu'au § ci-dessus et écrivons le même bilan de conservation des quantités en fonctionnement continu invariable. Nous appellerons x_1 la fraction molaire de M_2 dans la solution soutirée à l'extrémité supérieure de la bande (enrichie en M_1) et x_2 celle dans la solution soutirée en bas (enrichie en M_2).

$$Mc_R(1 - y_i) + v_1 c_0(1 - x_1) = (V + v_1)(1 - x_i)\, c_0$$

$$v_1 = V\frac{y_i - x}{x_i - x_1}.$$

On montre de même que :

$$v_2 = V\frac{y_i - x_i}{x_2 - x_i}.$$

Le taux de production maximum est donc :

$$\frac{v_M}{V} = \frac{(y_i - x_i)(x_2 - x_1)}{(x_i - x_1)(x_2 - x_i)}$$

$$\frac{v_M}{V} = \frac{P\cdot\varepsilon}{1 + \varepsilon x_i} \neq P\cdot\varepsilon. \qquad (3)$$

Avec :

$$P = \frac{x_i(1 - x_i)(x_2 - x_1)}{(x_i - x_1)(x_2 - x_i)}.$$

c) *Taux de production pratique.* — Pour obtenir un bon enrichissement avec une bande pas trop longue, on est pratiquement obligé en général de diminuer le taux de production. Entre les deux cas extrêmes, taux de production nul et taux de production maximum, la forme du front de répartition de M_1 et M_2 dans la bande entre les compositions x_1 et x_2 varie. Il est le moins étalé (nombre minimum de plateaux) quand le taux de production est nul. Sa forme est alors celle d'un front d'équilibre, limité à x_1 et x_2. Pour le taux de production maximum, le nombre de plateaux est théoriquement infini. Pour obtenir des enrichissements x_1 et x_2 avec une bande comprise en un nombre limité de plateaux n, il faut admettre un taux de production intermédiaire.

En ce qui concerne la répartition des concentrations dans la bande, celle-ci se stabilise pour une forme analogue à celle d'une bande peu avant son équilibre, comme celles indiquées courbes 1 et 2, figure 2.

Selon les valeurs de ε, de x_i et de h, on cherchera pratiquement les meilleures conditions de production pour obtenir des enrichissements suffisants.

Remarque. — Dans le cas où les opérations sont conduites comme indiqué aux § 2 et 3 de la première partie de ce chapitre, les résultats ci-dessus restent strictement valables, les points de soutirage venant se confondre avec les extrémités de la colonne.

Par exemple, dans le cas où l'on n'utilise ni A ni D (§ 3), l'injection de M_2 pur se fera par la solution inférieure avec un débit $V - v_2$ et celle de M_1 pur par la résine supérieure avec un débit M ($Mc_R = Vc_0$). Le mélange sera injecté avec un débit v. On recueillera en haut une solution de M_1 avec un débit $V + v_1$ (excédent v_1c_0 de M_1) et en bas une résine M_2 avec un débit M (excédent correspondant à v_2c_0 de M_2).

Séparation en continu du nickel et du cobalt.

Les procédés actuels de préparation de nickel exempt de cobalt et de cobalt exempt de nickel sont peu efficaces et certains d'un prix de revient relativement élevé. Citons les principaux :

1° Oxydation de Co (II) en Co (III) et précipitation de l'oxyde Co_2O_3, qui est ensuite purifié par formation du cobaltinitrite de potassium insoluble ou du chlorure purpuréocobaltique ;

2° Précipitation fractionnée préférentielle du cobalt (II) par un tampon ammoniac-carbonate d'ammonium et, inversement, redissolution fractionnée préférentielle du nickel (II) par le même tampon à faible teneur en carbonate (ce procédé est long et comporte tous les ennuis de la filtration, mais il est économique) ;

3° Raffinage électrolytique, en utilisant un alliage nickel-cobalt comme anode et la propriété du cobalt de se déposer à la cathode plus vite que le nickel, en solution de carbonate d'ammonium (ce procédé est cette fois long et coûteux).

Il nous a semblé que la technique d'échange d'ions pourrait concurrencer avantageusement ces procédés, grâce à la méthode de développement par déplacement et à l'utilisation de colonnes à contre-courant résine-solution. Nous avons donc cherché à utiliser les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude théorique précédente, précisément dans le cas des séparations du nickel et du cobalt, pour prévoir les conditions d'un tel procédé. Ce que l'on peut dire dans le cas de cet exemple reste qualitativement valable dans tous les autres cas de séparation de corps ayant des propriétés très voisines, en particulier les isotopes. Ceci tiendra donc lieu de conclusion quant aux résultats généraux obtenus lors de cette étude et à leur application.

Nous allons fixer successivement les différentes conditions d'utilisation.

1° **Choix de la résine.** — Il est d'un grand intérêt de choisir une résine commerciale de très bonne qualité, comme la résine Dowex-50 que nous avons utilisée. C'est une résine sulfonique (acide fort) dont la qualité dite analytique possède des caractéristiques parfaitement reproductibles. Mais la qualité dite standard peut être suffisante pour l'emploi courant. Il est possible que d'autres résines, carboxyliques ou phénoliques (acides faibles), complexant assez fortement certains cations métalliques, puissent apporter des améliorations quant aux différences d'affinité des éléments à séparer. Mais il semble que la qualité de telles résines soit actuellement nettement inférieure et provoque d'autres inconvénients. Nous avons préféré nous limiter aux échangeurs sulfoniques. Il faut noter que la résine étant très légèrement soluble dans l'eau, il pourrait y avoir une perte de matériau, mais celle-ci est pratiquement négligeable. Par contre, l'érosion due à l'écoulement des solutions peut dégrader petit à petit les grains de résine et leur faire subir une perte de poids, notable lorsque la résine est de qualité inférieure et lorsqu'elle est traitée sans ménagement. Toutefois, dans des conditions convenables d'emploi, la perte de résine n'excède pas quelques p. 100 en plusieurs années et on peut considérer la quantité de résine nécessaire à une séparation comme un investissement au même titre que l'appareillage.

Il faut également choisir le « degré de pontage » de la résine, c'est-à-dire la porosité des grains. Moins les grains sont poreux, plus grande est la sélectivité mais plus petite est la vitesse d'échange, de sorte qu'il existe une porosité optimum. On choisit en général des résines x-8 ou x-12 (voir annexe expérimentale pour la signification des termes techniques).

Enfin, il faut choisir une granulométrie convenable de la résine. Celle-ci pourra être déterminée en premier lieu par les conditions de fonctionnement des colonnes. C'est ainsi qu'avec la colonne à contre-courant à résine descendante que nous avons utilisée, les grains doivent avoir un diamètre supérieur à 0,3 mm environ. Mais avec des colonnes à résine fixe ou à résine ascendante, on peut utiliser des grains beaucoup plus fins. On a intérêt à prendre les grains les plus fins possibles, car la hauteur du plateau théorique équivalent (H. P. T. E.) diminue en même temps que leur diamètre, tandis que la constante d'échange (équilibre) n'est pas modifiée. On n'est limité que par les problèmes d'écoulement de la solution en contact d'empilements tassés de grains fins.

2° **Choix du débit de la résine.** — C'est une grandeur très importante à fixer, car elle détermine la production de l'opération, c'est-à-dire la quantité de mélange traité par unité de temps. En effet, la capacité c_R de la résine étant constante le choix du débit M de résine impose Vc_0 d'où la quantité φc_0. Cette grandeur présente une valeur optimum, car la H. P. T. E. croît avec ce débit (voir chapitre III), diminuant l'efficacité de la séparation quand la production augmente.

Nous avons choisi pour nos essais, un débit de 25 à 35 g/heure, correspondant à une vitesse de progression de la résine dans la colonne (c'est-à-dire de progression de la bande par rapport à la résine) de 8 à 12 cm/heure. Le réglage est obtenu comme indiqué dans l'annexe expérimentale.

3° **Choix de la concentration et du débit de la solution de développement.** — Le choix de M impose Vc_0 ; il faut donc choisir en plus soit V soit c_0. L'étude du chapitre III a montré qu'on avait intérêt, pour obtenir la plus petite valeur de H. P. T. E. possible, à utiliser des solutions diluées à grand débit plutôt que des solutions concentrées à faible débit. On est cependant limité : les solutions trop diluées amènent à manier de trop grands volumes de liquide ; le débit de liquide dans la colonne est limité (résistance à l'écoulement, turbulences...) ; enfin, la constante d'échange se rapproche de 1 lorsqu'on dilue la solution aqueuse.

Nos essais ont été effectués avec des solutions 0,25 M. Le débit V nécessaire pour maintenir une bande dans la colonne est alors de 380 ml/heure. Dans ces conditions, la colonne fonctionne normalement.

4° **Choix de la nature de la solution de développement.** — Nous abordons ici la partie proprement chimique du problème. Dans le cas qui nous intéresse, plusieurs solutions peuvent être envisagées.

a) La solution de développement est une solution de chlorure de calcium. — C'est un produit bon marché ; son choix est donc judicieux du point de vue économique. Nous avons vu dans ces conditions que la constante d'échange entre Ni^{2+} et Co^{2+} est de l'ordre de 1.015. La séparation sera donc peu efficace. Par exemple, un front d'équilibre entre Ni^{2+} à 99.9 p. 100 et Co^{2+} à 99.9 p. 100 est étalé sur 850 plateaux théoriques équivalents environ. La H. P. T. E. que nous avons déterminée expérimentalement dans les conditions de fonctionnement de la colonne exposées ci-dessus, est de l'ordre de 10 à 15 mm. 850 plateaux correspondent donc à une hauteur de colonne d'une dizaine de mètres. C'est dire qu'il est pratiquement impossible d'obtenir les deux constituants d'un mélange de nickel et cobalt à ce taux de pureté 99.9 p. 100. Il sera juste possible de séparer des fractions enrichies en l'un ou l'autre constituant. En outre, le taux de production maximum admissible en régime continu, qui dépend de $\varepsilon = 0.015$, est donc très petit.

D'autres solutions permettent d'améliorer la séparation.

b) La solution de développement est une solution de nitrate de calcium. — Nous avons déjà vu que, lors d'un déplacement par du nitrate de calcium, la constante d'échange entre Ni^{2+} et Co^{2+} est de 1.036. Les 850 plateaux ci-dessus sont alors remplacés par 400 seulement. Le gain est déjà notable.

c) La solution de développement est une solution de sulfate de cobalt pur. — Mais en milieu sulfate, la constante d'échange devient 1.06 les complexes sulfates de Ni^{2+} étant probablement légèrement plus stables que les complexes sulfates de Co^{2+}. Il suffit alors de 240 plateaux seulement pour obtenir le front ci-dessus, soit une colonne de 3 m de longueur. Les sulfates sont donc plus favorables pour la séparation que les chlorures ou les nitrates.

Remarque. — Il faut noter que la H. P. T. E. obtenue ici est environ le double de celle que l'on peut prévoir à partir des résultats obtenus avec résine fixe de même grosseur de grains, pour les mêmes débits et les mêmes concentrations. Ceci est dû probablement à ce que les grains de résine ne s'écoulent pas en lits réellement compacts, comme on l'avait supposé. On doit pouvoir gagner considérablement sur la valeur de la H. P. T. E. par des améliorations techniques de la colonne et augmenter l'efficacité de la séparation dans des proportions notables.

Le calcium ne convient plus comme ion développeur, en raison de la faible solubilité du sulfate de calcium. Il est alors facile de se passer

d'ion développeur, en opérant comme nous avons vu au début de ce chapitre, c'est-à-dire en développant par une solution de sulfate de cobalt pur.

Celui-ci est continuellement récupéré et constitue donc une simple immobilisation de produit non consommé.

d) La solution de développement contient un composé qui complexe très différemment les ions Ni^{2+} et Co^{2+}, par exemple du complexon. — La séparation est alors aisément quantitative. Mais le complexon n'est pas un produit bon marché, et bien qu'il soit récupérable, son utilisation ne convient probablement pas à une grosse installation. On peut cependant améliorer très nettement la séparation par addition de petites quantités de complexon à la solution de développement.

Nous avons développé une bande de nickel et de cobalt fixée sur résine Na^+ par une solution de chlorure de calcium 0,25 M contenant 10 p. 100 de complexon. Les phénomènes qui se produisent dans la colonne sont les suivants. En bas de colonne, la résine contient Ca^{2+} et Na^+ dû au complexon (que nous symbolisons par Y^{4-}). La solution contient Ca^{2+} 90 p. 100 + CaY^{2-} 10 p. 100 (+ Cl^- et Na^+). En remontant dans la colonne, la solution rencontre les ions Co^{2+}. Il y a échange quantitatif de Ca^{2+} par Co^{2+}, CoY^{2-} étant plus stable que CaY^{2-}. Ca^{2+} déplace donc Co^{2+}. La résine contient alors Co^{2+} et Na^+ et la solution, Co^{2+} 90 p. 100 + CoY^{2-} 10 p. 100 (+ Cl^- et Na^+). Plus haut dans la colonne, on rencontre les ions Ni^{2+}. Il se produit un nouvel échange quantitatif de Co^{2+} par Ni^{2+}, NiY^{2-} étant plus stable que CoY^{2-}. Il existe donc une bande de Co^{II} dans la colonne, gardant une longueur constante. Encore plus haut, on rencontre les ions Na^+ amenés par la résine. Ceux-ci sont déplacés par les ions Ni^{2+} libres. Mais, comme il n'existe pas de complexe stable entre Y^{4-} et Na^+, NiY^{2-} n'est pas détruit et continue son chemin ascendant dans la colonne avec la solution. La solution recueillie en haut de colonne contient donc 10 p. 100 de Ni^{II} sous forme NiY^{2-}. Il n'existe pas de bande stable de Ni^{II} dans ces conditions, puisque la bande initiale s'appauvrit continuellement.

Mais on peut compenser cette perte en introduisant des ions Ni^{2+} dans la partie médiane de la colonne. Il suffit d'introduire par unité de temps une quantité de nickel juste égale à celle qui disparaît en haut de colonne, pour obtenir une bande de nickel de longueur constante. Ceci peut être fait avec un mélange $Ni^{2+} + Co^{2+}$ à séparer, de composition $\frac{|\,Co^{2+}\,|}{|\,Ni^{2+}\,|} = \frac{x_i}{1 - x_i}$.

Si V est le débit de la solution de Ca^{2+}, le débit du complexon est ici 0,1 V. En supposant que la solution-mélange soit 0,25 M également en $Ni^{2+} + Co^{2+}$, on doit introduire celle-ci avec un débit ρ égal à $\frac{0{,}1\ V}{1 - x_i}$

(ce résultat est en accord avec la valeur déduite des lois générales du taux de production, vues au début de ce chapitre, en fonction de la constante apparente d'échange entre Ni^{2+} et Co^{2+} en présence de complexon, étudiée au chapitre précédent).

En bas de la bande de cobalt, on doit soutirer une solution de cobalt pratiquement pur avec un débit égal à x_0, pour maintenir cette bande à une longueur constante.

Nous avons réalisé expérimentalement cette séparation, avec un mélange Ni^{2+} 50 p. 100 + Co^{2+} 50 p. 100. Le débit V étant 380 ml/heure, le débit v était 75 ml/heure, ce qui correspond à une production de mélange traité Ni + Co de 1,2 g/heure. Nous avons récupéré en haut de colonne du nickel dans lequel le cobalt n'a pu être décelé à l'aide de la méthode des indicateurs radioactifs (voir annexe expérimentale), 15 cm plus bas que le point d'injection du mélange dans la colonne. le cobalt soutiré contient 11 p. 100 de nickel.

Conclusion. — La colonne que nous avons utilisée est très imparfaite ; son fonctionnement est délicat et, surtout, nécessite une résine en grains beaucoup trop gros ; d'où une H. P. T. E. très importante, qui limite fortement l'efficacité des séparations pour les corps voisins.

Mais les modifications technologiques sont en cours de réalisation au Commissariat à l'Énergie Atomique, permettant l'utilisation de résines en grains fins. On pourra alors réaliser des séparations en continu de corps de propriétés voisines avec une grande efficacité.

ANNEXE EXPÉRIMENTALE

CONSTITUTION DES COLONNES

Caractéristiques des résines utilisées. — Pour les échanges de cations, nous avons utilisé la résine Dowex-50, x-12, fabriquée par la Dow Chemical Co. Cette résine est formée par un copolymère de styrène + 12 p. 100 de divinylbenzène, sur lequel des groupes acides sulfoniques forts sont greffés. Elle est présentée sous forme de grains pratiquement sphériques, dont les diamètres sont compris entre ceux des trous des deux tamis servant à désigner la grosseur des grains :

— 20- 50 mesh : 300 à 840 microns ;
— 50-100 mesh : 150 à 300 microns ;
— 100-200 mesh : 75 à 150 microns ;
— 200-400 mesh : 37,5 à 75 microns.

La capacité de la résine (nombre de groupes sulfoniques ionisables) a été déterminée de deux manières : dosage de la résine sous forme H^+, par de la soude, ou bien déplacement des H^+ contenus dans une certaine masse de

résine par une solution de chlorure de sodium, sur colonne et dosage de l'acidité totale de l'éluat. Cette seconde méthode est de beaucoup la plus précise et permet de déterminer une capacité de 5,0 ± 0,1 méq par gramme de résine sèche sous forme H^+ (séchée à l'étuve à 110°).

Cette valeur de la capacité de la résine est valable lorsque la solution en équilibre est très diluée. Lorsque la solution extérieure est concentrée, la concentration des cations échangeables dans la résine est légèrement supérieure à la capacité, à cause du phénomène qui porte le nom d'équilibre de Donnan (1) (2) (équilibre de deux solutions ioniques séparées par une paroi semi-perméable). Dans le cas des échangeurs de cations, ce phénomène consiste en un passage d'anions dans la résine ; il en résulte que la quantité de cations échangeables dans la résine est constituée d'une partie égale à la capacité, pour neutraliser électriquement les groupes $— SO_3^-$, et d'une autre partie, pour neutraliser les anions qui ont pénétré dans la résine.

Nous avons déterminé expérimentalement cet excédent dans le cas de solutions de nitrate de cobalt et de nitrate de nickel. 10 g de résine Dowex-50 sous forme M^{2+}, convenablement rincée à l'eau distillée et essorée, ont été mis en équilibre avec un volume suffisamment grand de solution de nitrate métallique de concentration connue. La résine a été séparée et convenablement essuyée avec du papier-filtre, pour éliminer au maximum la solution extérieure adhérent aux grains. Par des rinçages soignés à l'eau distillée, le nitrate métallique contenu dans la résine par équilibre de Donnan a été repassé en solution aqueuse et dosé. La figure 14 représente sa concentration dans la résine en fonction de la concentration de la solution aqueuse. On constate que la concentration des cations, dans la résine en équilibre avec une solution molaire n'est augmentée que de 8 p. 100 environ par rapport à la capacité propre de la résine (nombre de groupes sulfoniques ionisables).

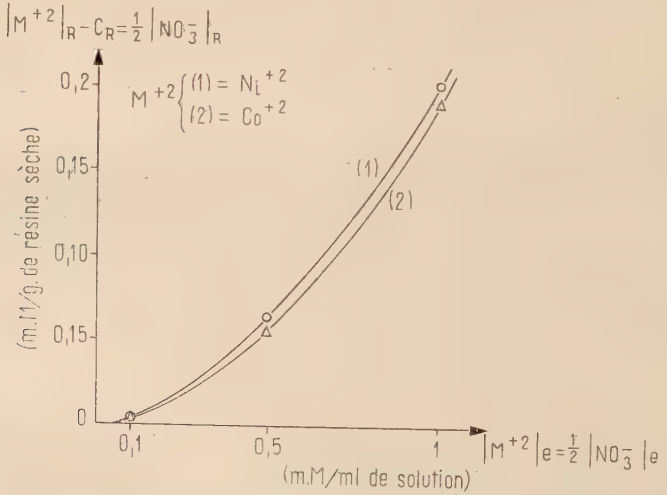


Fig. 14. — Équilibre de Donnan dans la résine Dowex 50, x — 12, 100-200 mesh.

Caractéristiques des colonnes. — Nous avons constitué un certain nombre de colonnes de verre de 1 cm^2 de section et de 100 à 125 cm de hauteur, que nous avons remplies de résine, préalablement soigneusement lavée et ayant subi une vingtaine d'échanges complets $Na^+ — H^+$.

Ces colonnes ont été mises en état de régime en leur faisant subir plusieurs échanges suivis de régénérations. Nous avons choisi l'échange $Ca^{2+} — H^+$, après avoir remarqué que cet échange donnait un gonflement très important de la résine. Lorsque les variations de volume de la résine entre les formes Ca^{+2} et H^+ sont devenues constantes (inférieures à 2 p. 100), les capacités des colonnes ont été déterminées (en moyenne : 3,7 méq par centimètre de colonne de résine, 100-200 mesh et 3,4 méq par centimètre de colonne de résine 200-400 mesh, Dowex-50).

Le volume interstitiel des colonnes, c'est-à-dire le volume de solution au contact des grains de résine, est compris entre 0,30 et 0,35 ml par centimètre de colonne, environ, selon la grosseur des grains et le tassement de la résine.

OPÉRATIONS SUR COLONNES

Elles ont été conduites de la façon habituelle chaque fois qu'une seule colonne était suffisante. Mais nous avons eu quelquefois à réaliser des opérations sur de grandes longueurs de colonnes (plusieurs mètres et même dizaines de mètres). Les opérations ont été alors conduites de la façon suivante : trois colonnes étaient superposées et reliées entre elles par un tube capillaire limitant les espaces morts entre colonnes. En raison de la résistance à l'écoulement présentée par ce système, un débit de liquide convenable et constant était maintenu grâce à une pression d'air comprimé (réglable de 0 à 40 cm de mercure) appliquée au flacon d'alimentation des colonnes.

Nous avons obtenu un fonctionnement continu en ajoutant des colonnes régénérées en bas et enlevant des colonnes hors d'usage en haut, au fur et à mesure des besoins, de telle sorte que la zone qui nous intéressait reste constamment dans le système de trois colonnes (soit la bande entière, lorsqu'il s'agissait d'un développement par déplacement, soit la zone frontale enrichie, lorsqu'il s'agissait d'une analyse frontale).

Les colonnes hors d'usage ont été régénérées par de l'acide chlorhydrique 3 N puis lavées à l'eau distillée, avant de pouvoir servir à nouveau.

A la fin de chaque opération, nous avons laissé la bande ou la zone frontale sortir en bas de la colonne inférieure. L'effluent a été fractionné en portions de 3 ml à l'aide d'un collecteur de fractions ERAL (cellule pour liquides conducteurs ou système à comptage de gouttes). Les constituants de chaque fraction ont été ensuite dosés par une méthode appropriée.

MÉTHODES DE DOSAGE

1° Les dosages des ions H^+ et des ions HO^- ont été effectués selon les méthodes acidimétriques classiques (*p*H mètre Tacussel, type U8).

2° Les dosages des mélanges de cations $Ni^{2+} + Co^{2+}$, $Ni^{2+} + Cu^{2+}$, $Co^{2+} + Ni^{2+} + Ca^{2+}$ ont été effectués par diverses méthodes, en accord avec

le fait que les solutions étaient relativement concentrées (0,05 M à 1 M) :

a) Dosage de la somme des cations M^{2+} par volumétrie par une solution de complexon III, en présence de murexide comme indicateur coloré (d'après (27)).

b) Dosage de Ni^{2+}, de Co^{2+} et de Cu^{2+} par colorimétrie en présence d'un excès de complexon III et en tampon acétique (d'après une méthode de titrage colorimétrique (28)). La colorimétrie de Co^{2+} est effectuée à 465 mμ ; celle de Ni^{2+} à 950 mμ et celle de Cu^{2+} à 725 mμ (spectrophotomètre Jean et Constant, fabriqué par Prolabo). Pour doser les ions Co^{2+}, la coloration due aux ions Ni^{2+} et Cu^{2+} gêne peu ; pour doser, soit les ions Cu^{2+}, soit les ions Ni^{2+}, la présence des autres gêne notablement. Mais en déterminant la somme des concentrations par volumétrie et en opérant la colorimétrie à plusieurs longueurs d'onde, on obtient facilement chacune des concentrations. D'ailleurs, pour doser les ions Cu^{2+}, nous avons utilisé la méthode suivante, chaque fois que le milieu (effluent) le permettait.

c) Dosage de Cu^{2+} par iodométrie (d'après (26), p. 507).

d) Dosage de Ni^{2+} par gravimétrie de la diméthylglyoxime de nickel (d'après (26), p. 598). Nous n'avons utilisé cette méthode, plus longue que la colorimétrie, que lorsque nous avions besoin d'un dosage plus précis ou plus sensible et lorsque les conditions de milieu s'y prêtaient.

e) Dosage des très petites quantités de cobalt dans le nickel, par colorimétrie avec extraction du thiocyanate de cobalt (d'après (26), p. 500).

3° La séparation en continu du nickel et du cobalt en présence de complexon a été suivie par la méthode des indicateurs radioactifs. Une petite portion de ^{60}Co a été ajoutée au mélange initial. Un comptage à l'aide du compteur Mesco RPN 3 permet de suivre l'activité du cobalt. Le nickel récupéré en haut de colonne a été ainsi trouvé pratiquement pur, le nombre de coups donné par cette solution étant confondu avec le bruit de fond de l'appareil.

DÉTERMINATION DES CONSTANTES D'ÉCHANGE D'IONS

Méthode de simple équilibre. — La méthode habituelle pour déterminer la constante d'échange entre deux ions, consiste à établir l'équilibre entre une quantité connue de résine et une quantité connue de solution. La réaction d'échange n'étant en général ni quantitative ni nulle, une simple mesure par dosages des concentrations dans les deux phases suffit pour déterminer la constante. Nous renvoyons à la publication (29) où sont donnés les résultats obtenus par cette méthode.

Cette méthode donne des valeurs de constantes relativement bonnes, mais cependant trop imprécises pour l'usage qu'on veut en faire. En effet, nous utilisons log K. C'est donc $\varepsilon = K - 1$, que nous devons chercher à connaître avec la meilleure précision possible. Or, d'après les résultats obtenus pour l'échange Co/Ni par exemple, ε est connu avec une imprécision supérieure à 100 p. 100.

Méthode sur colonne. — La méthode la plus précise consiste à utiliser la théorie de l'analyse frontale, comme l'ont déjà fait Spedding, Powell et Svec (10) et Jouy et Coursier (12).

Soit une colonne initialement sous forme H^+, sur laquelle on fait passer un mélange de deux ions (1) et (2). Les premières fractions du mélange apparaissant en bas de la colonne sont plus riches en (1) que le mélange initial. On recueille ce mélange jusqu'à ce qu'on retrouve la composition du mélange initial.

Soit v le volume de mélange ainsi recueilli, dont on détermine la composition (fraction molaire de (2) : $X < x_i$) et V le volume d'effluent recueilli avant que n'apparaisse le mélange initial (la capacité totale de la colonne est $Vc_0 = Mc_R$, la colonne contenant M grammes de résine sèche).

Exprimons le bilan de l'ion (1) ; la quantité de (1) dans v est égale à la quantité totale introduite dans la colonne, soit

$$(V + v)\, c_{1^i} = (V + v)\, c_0(1 - x_i),$$

moins la quantité qui est restée dans la colonne, soit :

$$Mc_{1R} = Mc_R(1 - y_i) = Vc_0(1 - y_i).$$

D'où l'égalité :

$$vc_0(1 - X) = (V + v)\, c_0(1 - x_i) - Vc_0(1 - y_i).$$

Soit :

$$x_i - X = \frac{V}{v}(y_i - x_i).$$

En utilisant la relation d'équilibre :

$$x_i - X = \frac{V}{v} \cdot \frac{\varepsilon x_i(1 - x_i)}{1 + \varepsilon x_i}.$$

D'où :

$$\varepsilon = \frac{1 - \dfrac{X}{x_i}}{\dfrac{V}{v}(1 - x_i) - (x_i - X)}.$$

La précision de la mesure de ε dépend de celle sur la différence $(x_i - X)$. Pour que X soit le plus différent possible de x_i, aussi petit que soit ε, il faudra donc, d'une part que V soit assez grand, d'autre part que v soit choisi aussi petit que possible. En effectuant des analyses frontales sur des longueurs de colonnes d'autant plus importantes que les ions échangés sont plus voisins, on peut mesurer ε avec une bonne précision.

Remarques. — 1° Lorsque ε est assez petit $(x_i - X)$ devient négligeable devant V/v et avec une bonne approximation :

$$\varepsilon = \frac{\dfrac{V}{v}\left(1 - \dfrac{X}{x_i}\right)}{1 - x_i}.$$

Cette formule est pratiquement valable dans la plupart des cas qui nous intéressaient.

2° La méthode d'analyse frontale n'est utilisable que si l'ion initial de la

résine a une affinité inférieure à celle des ions du mélange. Quelquefois ce n'est pas le cas, et il est plus facile de trouver un ion développeur ayant une affinité supérieure à celle des ions du mélange. La détermination de K peut alors se faire par analyse frontale inverse.

On opère alors de la façon suivante : la solution initiale est envoyée sur la colonne, jusqu'à ce que toute la résine soit en équilibre avec elle. Puis on déplace le mélange par une solution d'un ion développeur. L'effluent subit un enrichissement en (2) dans les fractions apparaissant en bas de la colonne juste avant le développeur. On recueille le mélange enrichi en (2) : soit v ml son volume, pour V ml de solution-mélange déplacés de la colonne.

Le bilan de l'ion (2) s'exprime cette fois par : (2) initialement dans la résine = (2) dans la solution déplacée :

$$Vc_0y_i = (V - v)\,c_0x_i + xv_0X$$

(y_i, x_i, X et c_0 ayant la même signification que ci-dessus). En utilisant la relation d'équilibre, on aboutit cette fois à la relation :

$$\varepsilon = \frac{\dfrac{X}{x_i} - 1}{\dfrac{V}{v}(1 - x_i) - (X - x_i)}.$$

Nous donnons ici les résultats de détermination des constantes d'échange nous ayant servi dans le chapitre I[er]. Ces déterminations ont été effectuées par analyses frontales de solutions de chlorures 0,5 M environ, sur résine Dowex-50 initialement en H^+ et sur des colonnes de longueur suffisante.

Ions échangés (1) — (2)	c_0	$\frac{x_i}{1 - x_i}$	Parcours de colonne	K	log K
Ni^{+2} — Co^{+2} (résine 100-200 mesh) .	0,502 M	0,99	1 350 cm	1,018 ± 0,002	0,0077 ± 0,008
Cu^{+2} — Ni^{+2} (résine 100-200 mesh) .	0,490 M	0,96	120 cm	1,09 ± 0,01	0,037 ± 0,004
Cu^{+2} — Ni^{+2} (résine 200-400 mesh) .	0,545 M	0,95	100 cm	1,10 ± 0,01	0,041 ± 0,004
Co^{+2} — Ca^{+2} (résine 200-400 mesh) .	0,740 M	1,85	100 cm	2,10 ± 0,05	0,32 ± 0,01

Variations de la constante d'échange avec la force ionique de la solution aqueuse. — Les constantes déterminées ci-dessus ne sont valables que lorsque la solution aqueuse est environ 0,5 M, c'est-à-dire pour une force ionique de 1,5 environ. Elles peuvent présenter de notables variations lorsque la concentration ionique totale c_0 de la solution aqueuse change.

Nous l'avons vérifié expérimentalement. Par exemple, la figure 15 représente les variations de la constante d'échange Ni^{2+} — Co^{2+} déterminée par

analyses frontales de solutions 0,05 M à 1 M de nitrates métalliques sur résine Dowex-50 sous forme H^+. Ces résultats ont été utilisés pour l'étude de la variation de la H. P. T. E. en fonction de la concentration c_0.

Autre exemple : la constante d'échange Cu^{2+} — Ni^{2+} (solution de chlorures) passe de 1,09 ± 0,01 en milieu 0,5 M à 1,065 en milieu 0,2 M.

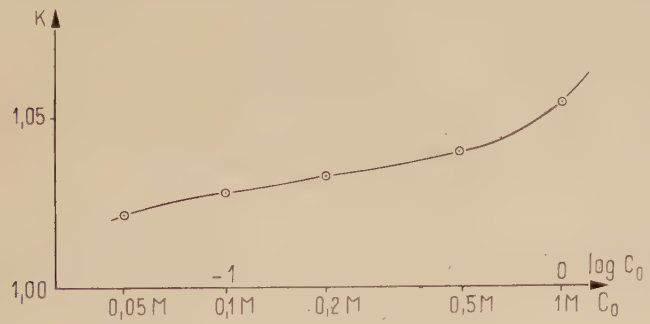


Fig. 15. — Variations de la constante d'échange Ni^{2+}/Co^{2+} avec la concentration de la solution aqueuse.

DÉTERMINATION DES ISOCHRONES DE DÉPLACEMENT

Les isochrones d'équilibre ont été obtenues de la façon suivante : une colonne a été saturée de l'ion de moindre affinité, puis rincée à l'eau distillée ; cet ion a été ensuite déplacé par une solution 0,5 M de l'autre ion ; l'effluent a été collecté et chaque fraction a été soumise à l'analyse. Sa constitution représente une valeur moyenne des concentrations pour un volume Δv de solution, donc pour une longueur Δl de colonne (Δl étant proportionnel à Δv). Avec des fractions de 3 ml, Δl est suffisamment petite pour obtenir une détermination correcte des isochrones.

Les isochrones d'analyse frontale ont été obtenues en effectuant des analyses frontales avec des parcours suffisamment grands.

La méthode utilisée ne permet en fait que de déterminer les isoplanes d'échange. Nous avons supposé que les isoplanes étaient identiques aux isochrones, ce qui est sensiblement vrai pour des corps d'affinités très voisines.

DÉTERMINATION DE LA HAUTEUR DU PLATEAU THÉORIQUE ÉQUIVALENT

Celle-ci a été faite par application des lois vérifiées au cours du chapitre I[er]. Une isochrone d'équilibre ayant été établie et déterminée par la méthode exposée ci-dessus, l'application de l'équation (1), page 1062, fournit la valeur de la H. P. T. E. par la relation :

$$h = \log K \frac{l_1 - l_2}{\left[\log \frac{x}{1-x}\right]_{l_1}^{l_2}}$$

entre deux points de l'isochrone d'abscisses l_1 et l_2. En fait, la pente de la droite

$$\log \frac{x}{1-x} = \frac{\log K}{h} l$$

fournit une valeur moyenne de h.

Cette méthode a été utilisée pour le chapitre III avec des solutions de nitrates de nickel et de cobalt sur résine Dowex-50.

Les valeurs de h sont connues à environ 10 p. 100 près.

VARIATIONS DES CONSTANTES D'ÉCHANGE AU COURS DE RÉACTIONS CHIMIQUES

Essais effectués :

1° Constante d'échange $Ni^{2+} - Co^{2+}$ en présence de complexon III. — Elle a été déterminée par analyse frontale inverse. Une colonne de Dowex-50, x-12, 100-200 mesh, de longueur voisine de 1 m, initialement en Na^+, a d'abord été saturée par une solution d'un mélange en parties égales de nitrates de nickel et de cobalt, 0,2 M au total, contenant xc_0 de complexon III, et où les H^+ libérés par la réaction de formation de complexes ont été préalablement neutralisés par la soude (afin de prévenir toutes précipitations d'acide éthylènediaminetétracétique, peu soluble). Après saturation, le mélange $Ni^{2+} + Co^{2+}$ a été déplacé de la résine par une solution de nitrate de calcium 0,2 M, contenant xc_0 de complexon III et neutralisée par la soude.

La solution effluente a été fractionnée et les fractions de queue enrichies recueillies et groupées. Le dosage du nickel et du cobalt a été effectué par colorimétrie en présence d'un excès de complexon III et en tampon acétique.

Plusieurs essais ont été effectués pour différentes valeurs de x.

2° Constante d'échange $Ni^{2+} - Cu^{2+}$ en présence de complexon III. — Des essais identiques ont été effectués. Les sels métalliques utilisés étaient les chlorures au lieu des nitrates, afin que Cu^{2+} ait une affinité plus faible que Ni^{2+}, quel que soit x.

Les dosages ont été effectués par la même méthode. Le dosage du complexon dans les différentes fractions a été effectué par différence : connaissant $|Ni^{2+}| + |Cu^{2+}|$ totale et dosant $|Ni^{2+}| + |Cu^{2+}|$ libre par volumétrie par le complexon, on en déduit la concentration des cations déjà complexés donc celle de complexon.

3° Constantes d'échange $Ca^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+} - Cu^{2+}$ en présence de chlorure. — Elles ont été déterminées par analyse frontale.

a) Analyses frontales de solution contenant Ni^{2+} 0,25 M + Ca^{2+} 0,25 M ($c_0 = 0{,}5$ M et $x_i = 0{,}5$) et préparée à partir de solution de chlorures et de

nitrates métalliques, de telle sorte que la solution-mélange contienne xc_0 de chlorure total.

La constante apparente K′ a été déterminée pour diverses valeurs de x

b) Mêmes opérations avec des solutions Ni^{2+} 0,25 M + Co^{2+} 0,25 M, à xc_0 de chlorure total.

c) Mêmes opérations avec des solutions Ni^{2+} 0,25 M + Cu^{2+} 0,25 M, à xc_0 de chlorure total.

Au cours de ces essais, nous n'avons pas maintenu la force ionique de la solution aqueuse constante par un excès d'un électrolyte indifférent, afin de ne pas avoir à tenir compte de la fixation d'un autre cation sur la résine (ce qui causerait une perte de capacité notable de celle-ci vis-à-vis de l'échange des cations divalents, en raison de la grande proportion du cation indifférent). Toutefois, peu de complexe étant formé, on peut admettre que la force ionique est restée sensiblement constante et égale à celle d'une solution 0,5 M de nitrate d'un cation divalent ($1 \neq 1{,}5$).

Après fractionnement, les dosages des portions de tête enrichies ont été effectués selon les méthodes déjà décrites : colorimétrie par le complexon, iodométrie pour Cu^{2+}, gravimétrie de la diméthylglyoxime du nickel.

COLONNE A CONTRE-COURANT RÉSINE-SOLUTION

Description de la colonne. — La colonne que nous avons utilisée a été construite par le Commissariat à l'Énergie Atomique. Elle se compose de tubes de verre à paroi épaisse, de 25 mm de diamètre intérieur et assemblés par simple contact, l'étanchéité étant assurée par un joint de caoutchouc. La longueur effective de la colonne utilisée est de 120 cm.

Dans cette colonne, le lit de résine est descendant tandis que la solution est ascendante. A la partie supérieure se trouve une coupelle de débordement de la solution. La résine est injectée à l'aide d'un flacon d'alimentation qui dépose la résine dans la colonne au fur et à mesure des besoins (voir la fig. 16 pour le schéma général du montage).

La résine descend dans la colonne par simple gravité, sa densité par rapport à l'eau étant de 1,2 environ. Nous avons utilisé une résine commerciale Dowex-50, 20-50 mesh (diamètre des grains compris entre 0,3 et 0,8 mm environ). Dans certaines conditions, précisées plus loin, la résine s'écoule en lit compact, c'est-à-dire que les grains ne bougent pas les uns par rapport aux autres et que le volume interstitiel reste le même quand la résine est fixe et lorsqu'elle est en mouvement. Nous avons déterminé celui-ci : il est de l'ordre de 40 p. 100 environ, à comparer avec la valeur 30 à 35 p. 100 obtenue avec des colonnes à résine fixe contenant des grains plus fins et beaucoup plus tassés. Il faut noter que les grains périphériques peuvent être légèrement freinés par les parois de la colonne, ralentissant leur écoulement par rapport aux grains axiaux. Mais cet effet reste faible tant que le débit de résine est assez faible et la colonne suffisamment grosse.

A la partie inférieure de la colonne, la résine s'écoule dans un flacon récepteur plein de liquide. Elle déplace donc un égal volume de liquide, qui remonte dans la colonne (avec un débit V_3 égal au débit de résine) et vient prendre la place, dans le flacon d'alimentation, de la résine alimentant la colonne.

D'autre part, on injecte une solution avec un débit $V_1 + V_2$ à cette partie inférieure.

Le débit de résine descendante est réglée par un moyen hydrodynamique analogue à celui utilisé pour la colonne Sogreah (25) et que nous allons décrire en détail.

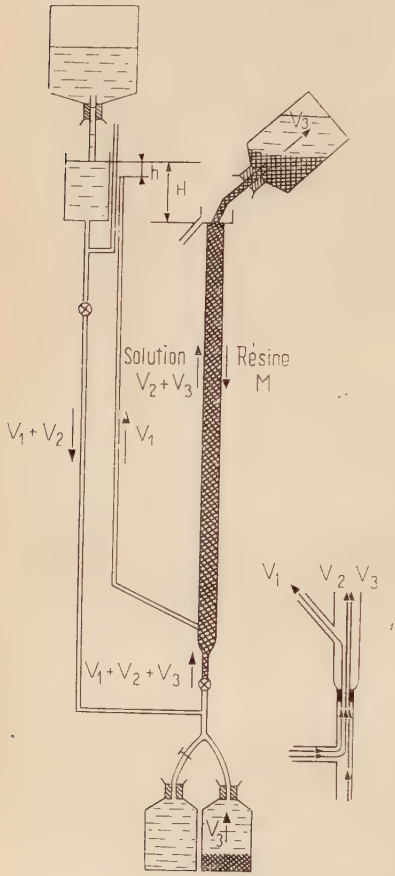


Fig. 16. — Colonne à contre courant.

Fonctionnement de la colonne. Réalisation du contre-courant et réglage des débits. — En arrivant en bas de colonne, la résine doit traverser un dispositif dont la figure 17 montre la coupe longitudinale. La pièce principale est une buse très courte de diamètre bien calibré. Pour un débit de liquide ascendant donné, c'est dans cette buse que la

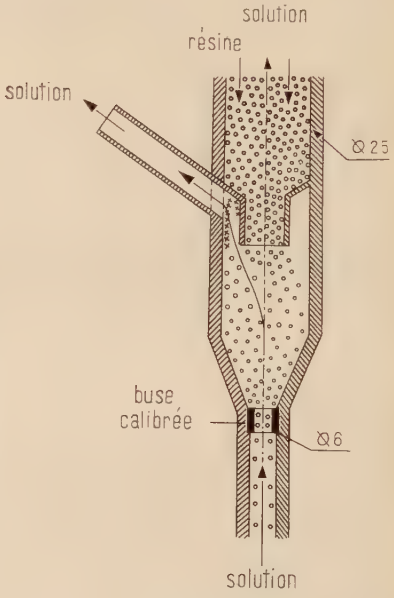


Fig. 17. — Régulateur du débit de résine.

vitesse du liquide est la plus grande. C'est donc elle qui limite la vitesse de chute de la résine.

Les conditions dans lesquelles ce dispositif fonctionne correctement ont été précisées par Platzer et Chagnon (25) à propos de la colonne Sogreah. Rappelons que l'écoulement de la résine au voisinage de la buse se fait en

lit fluidisé. Plus le débit de liquide ascendant dans la buse est grand, plus le débit de résine est faible. La figure 18 représente la relation entre ces deux grandeurs, obtenue avec la colonne que nous avons utilisée (buse de 6 mm de diamètre). On voit que, pour obtenir un débit de résine M convenable, le débit de solution $V_1 + V_2 + V_3$ dans la buse doit être assez grand. Pour ne pas mettre en fluidisation le reste de la colonne, on doit donc soutirer juste au-dessus de la buse la majeure partie du liquide injecté, soit un débit V_1. Seul un débit $V_2 + V_3$ réglable constitue le débit de solution progressant en contre-courant de la résine dans le corps de la colonne. Le débordement de solution en haut se fait avec un débit V_2.

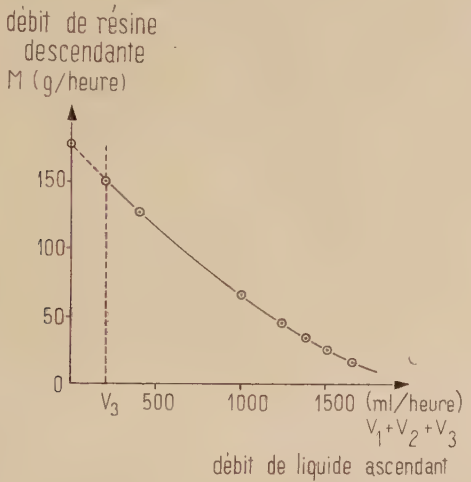


Fig. 18. — Réglage du débit de résine par le débit de solution en contre-courant dans la buse régulatrice.

Le réglage des débits V_1 et V_2 a été réalisé par une circulation à pression constante, grâce à des différences de niveau H et h, comme indiqué sur la figure 16. Un étalonnage du système permet de repérer les valeurs de H et h pour obtenir des débits V_1 et V_2 donnés. Le réglage de ce système est très délicat et il est bien évident que, pratiquement, il faudrait adopter une circulation par pompes à débit constant. Il reste néanmoins qu'un débit de résine réellement constant est difficile à réaliser par ce système ; il faut éviter rigoureusement toute bulle d'air et une résine calibrée entre des limites très strictes devrait être utilisée pour un fonctionnement correct sur un temps assez long. Des modifications technologiques devraient être apportées à ces colonnes pour les rendre utilisables industriellement.

Dans notre étude de laboratoire, nous avons obtenu un fonctionnement satisfaisant tant que le débit de résine ne descendait pas en-dessous de 10 p. 100 environ du débit en chute libre (débit maximum). Nous avons adopté des valeurs comprises entre 25 et 35 g/heure.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. C. Bauman et J. Eichhorn. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2830.

(2) J. A. Kitchener. — *Ion Exchange and its Applications*. Society of Chemical Industry, Londres, 1955.

(3) Á. Tiselius. — *Ark. Kemi. Min. Geol.*, 1943, **16** A, 11; 1940, **14** B, 5.

(4) S. Claesson. — *Ark. Kemi. Min. Geol.*, 1946, **23** A. 133; 1946, **24** A, 7; *Disc. Faraday Soc.*, 1949, n° 7, 34.

(5) A. J. P. Martin et R. L. M. Synge. — *Biochem. J.*, 1946, **35**, 1385.

(6) E. Glueckauf. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, **186** A, 35; *J. Chem. Soc.*, 1947, 1302; *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 34.

E. Glueckauf et J. T. Coates. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1315.

(7) D. de Vault. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 532 .

(8) S. W. Mayer et E. R. Tompkins. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2866.

(9) G. E. Boyd, R. J. Myers et A. W. Adamson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2849.

H. C. Thomas. — *N. Y. Acad. Sci.*, 1948, **49**, 161.

T. Vermeulen et N. K. Hiester. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 636.

T. Vermeulen. — *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 1664.

(10) F. H. Spedding, J. E. Powell et H. J. Svec. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 6125.

(11) J. Coursier et J. Huré. — *Anal. Chim. Acta*, 1958, **18**, 272.

C. Cornet, J. Coursier et J. Huré. — *Anal. Chim. Acta*, 1958, **19**, 259.

(12) A. D. Jouy et J. Coursier. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 323.

(13) S. M. Partridge et R. G. Westall. — *Biochem. J.*, 1949, **44**, 418.

S. M. Partridge et R. C. Brimley. — *Biochem. J.*, 1949, **44**, 513.

S. M. Partridge. — *Biochem. J.*, 1949, **44**, 521; 1949, **45**, 459; *Nature*, 1949, **163**, 236; *Disc. Faraday Soc.*, 1949, n° 7, 296.

C. W. Dawies. — *Biochem. J.*, 1949, **45**, 38.

C. W. Dawies, R. B. Hughes et S. M. Partridge. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 2285.

S. M. Partridge, R. C. Brimley et K. W. Pepper. — *Biochem. J.*, 1950, **46**, 334.

S. M. Partridge. — *Chemistry and Industry*, 1950, 383.

S. M. Partridge et R. C. Brimley. — *Biochem. J.*, 1951, **49**, 153; 1952, **51**, 628.

R. G. Westall. — *Biochem. J.*, 1953, **55**, 244.

S. M. Partridge. — *Brit. Med. Bull.*, 1954, **10**, 241.

(14) F. H. Spedding et coll. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4840; 1954, **76**, 2545 et 2550.

F. H. Spedding et J. E. Powell. — *Ion Exchange Technology*. F. C. Nachod et J. Schubert, éd., chapitre XV. Academic Press, New York, 1956.

F. Trombe et J. Loriers. — *C. R.*, 1953, **286**, 1567, 1670.

F. H. Spedding, J. E. Powell et E. J. Wheelwright. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2557.

J. Loriers. — *C. R.*, 1956, **242**, 261.

J. K. Marsch. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 978.

G. Brunisholz. — *Helv. Chim. Acta*, 1957, **40**, 2004.
(15) W. L. McCabe et E. W. Thiele. — *Ind. Eng. Chem.*, 1925, **17**, 605.
(16) T. R. E. Kressman et J. A. Kitchener. — *J. Chem. Soc.*, 1949, 1201.
(17) G. E. Boyd, A. W. Adamson et L. S. Myers Jr. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2836.
(18) E. Glueckauf. — *Ion Exchange and its Applications*. Society of Chemical Industry, Londres, 1955.
S. Goldstein. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **219** A, 151 et 171.
E. R. Gilliland et R. F. Baddour. — *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 330.
(19) J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg et A. Klinkenberg. — *Chem. Eng. Sci.*, 1956, **5**, 271.
(20) J. Schubert. — *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 340; 1952, **56**, 113; *Anal. Chem.*, 1950, **22**, 1359; *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 4488.
J. Schubert et J. W. Richter. — *J. Phys. Chem.*, 1948, **52**, 350; *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4259; *J. Colloïd Sci.*, 1950, **5**, 376.
J. Schubert et A. Lindenbaum. — *Nature*, 1950, **166**, 913; *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3529.
J. Schubert, E. R. Russell et L. S. Myers Jr. — *J. Biol. Chem.*, 1950, **185**, 387.
(21) S. Fronaeus. — *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 72; 1951, **5**, 859; 1952, **6**, 1200; 1953, **7**, 21; *Svensk. Kem. Tid.*, 1952, **64**, 317; 1953, **65**, 1 et 9.
(22) G. Schwarzenbach et E. Freitag. — *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1503.
G. Schwarzenbach, R. Gut et G. Anderegg. — *Helv. Chim. Acta*, 1954, **37**, 937.
V. L. Hughes et A. E. Martell. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 694.
(23) J. Bjerrum. — *Kem. Maanedsblad.*, 1945, **26**, 24.
H. McConnell et N. Davidson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3164 et 3168.
R. Näsänen. — *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 140; *Suomen Kem.*, 1953, **26** B, 37.
R. Näsänen et P. Lumme. — *Acta Chem. Scand.*, 1951, **5**, 13.
(24) P. Kivalo et R. Luoto. — *Suomen Kem.*, 1957, **30** B, 163.
(25) R. Platzer et P. Chagnon. — Rapport C. E. A., 1957, n° 516.
(26) G. Charlot et D. Bézier. — *Analyse quantitative minérale*. Masson, Paris, 1955.
(27) G. Schwarzenbach. — *Complexometric Titrations*. Interscience, New York, 1957.
(28) P. B. Sweetser et C. E. Bricker. — *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 253.
(29) B. Trémillon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 502.
(30) B. Trémillon. — *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 508.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3998. — 10-1959.

IRIDODISULFATES

STRUCTURE. RECTIFICATIONS. COMPLÉMENTS

Par Marcel DELÉPINE

Après avoir rappelé les circonstances qui l'ont conduit à l'obtention de combinaisons d'iridium qu'il avait alors appelées iridodisulfates, l'auteur se propose de rectifier la structure adoptée à l'origine.

Il examinera successivement l'oxyde que l'on peut en dériver en démontrant qu'il contient un atome d'azote nitruré pour trois atomes d'iridium puis, que de ces trois atomes, deux sont à l'état quadrivalent et un à l'état trivalent, ce qui conduit à une structure déterminée :

$$N[Ir_2^{IV}, Ir^{III}, (H_2O)_{3-n}(OH)_n(SO_4)_6]H_{4+n}$$

pour l'acide des sels obtenus.

Ensuite, quelques observations secondaires pour l'adaptation des anciennes analyses avec la constitution proposée, ainsi que des particularités relatives au dosage de l'ammoniaque du sel ammoniacal en $(NH_4)_4$. Enfin, les tentatives de réduction — au nombre desquelles une, de Klixbull Jörgensen, s'accorde avec la structure proposée.

* * *

Voici bien des années, une série de recherches me conduisirent à l'obtention de complexes sulfuriques de l'iridium de magnifique couleur verte, à acide sulfurique dissimulé. L'origine en remonte à la constatation faite en 1895 que la méthode de Kjeldahl est inapplicable au dosage de l'azote dans les chloroplatinates de bases organiques. L'ayant observée sur le chloroplatinate de triméthylamine et celui d'ammoniaque, j'imaginai que cette défaillance de la méthode était due à ce que les chloroplatinates chauffés dans l'acide sulfurique abandonnaient du chlore qui enlevait l'hydrogène de l'ammoniaque, en transformant celle-ci en azote et acide chlorhydrique (1), hypothèse

(1) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1895, **120**, 152 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1895 [3], **13**, 222.

acceptée par W. van Dam dans des expériences qui confirmaient les miennes [2].

Dans un mémoire ultérieur [3], en 1905, j'ai montré que la mousse de platine que l'on serait tenté d'ajouter à l'acide sulfurique pour en régulariser l'ébullition provoquait également des pertes d'ammoniaque et établi que ces pertes, indépendantes de la présence du chlore, étaient dues à une combustion de l'ammoniaque en azote et eau par de l'oxygène provenant de la décomposition (catalytique) de l'acide sulfurique ; on a la réaction suivante, vérifiée stœchiométriquement :

$$3SO_4H_2 + 2NH_3 = 3SO_2 + N_2 + 6H_2O.$$

En réalité, on peut supposer que l'acide sulfurique attaque le platine pour former un complexe sulfaté et c'est celui-ci qui, au contact du sulfate d'ammonium, en brûle l'ammoniaque avec régénération du platine (voir le mémoire original).

Cette constatation m'a amené à prouver que l'acide sulfurique attaque, à la vitesse près, le platine comme il le fait de l'argent. A son tour, la solution sulfurique bouillie avec du sulfate d'ammonium, en régénère le platine ; d'où un cycle de réactions catalytiques dues au platine, formulées à cette époque comme s'il se produisait un sulfate $(SO_4)_2Pt$; en réalité, il s'agit de dérivés de platine trivalent (l'un d'eux étant déjà décrit par Blondel), ce qui ne change rien au fait catalytique [4].

Ultérieurement, j'ai repris cette étude de l'attaque du platine par l'acide sulfurique bouillant en y ajoutant le cas de l'attaque du platine iridié à 10 p. 100 d'Ir [5].

On sait combien sont différentes et inattendues les propriétés des métaux de la famille du platine, suivant qu'il s'agit d'un métal seul ou de son association avec un de son groupe. Il était intéressant de voir si l'iridium, inattaquable par l'acide sulfurique bouillant, le resterait dans son alliage avec le platine. Il se dissout au point qu'une lame de platine iridiée à 10 p. 100 d'Ir, de 1 dm^2 de surface, peut perdre 0,1 g par heure dans un mélange bouillant de 50 g de SO_4H_2 + 20 g de SO_4K_2. La couleur de la solution diffère assez peu de celle que l'on obtient avec le platine seul. Pour voir s'il y a de l'iridium dissous, il suffit de faire bouillir à nouveau la solution après addition d'un sel ammoniacal ; le platine précipite (pur ou presque pur), tandis que la solution prend une belle couleur verte, etc...

---

(2) W. van Dam, *R. tr. chim. P.-B.*, 1895, **14**, 217.

(3) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1905, **141**, 886 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1906 [3], **35**, 8 ; *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1905, **11**, 311.

(4) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1905, **141**, 1013 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1906 [3], **35**, 10.

(5) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1906, **142**, 631 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1906 [3], **35**, 796.

Ceci a suggéré l'idée de partir directement d'un chlorosel d'iridium et de le faire bouillir avec de l'acide sulfurique en présence de sels ammoniacaux ou plus simplement de partir d'un chloroiridite d'ammonium. La solution verte additionnée de 1,1 fois son poids d'eau laisse déposer des cristaux vert foncé, tandis que la solution surnageante prend une teinte brun olivâtre; cette eau mère additionnée d'alcool donne un précipité de même couleur extrêmement foncé (6).

Ce qui fut trouvé remarquable, c'est que l'acide sulfurique est dissimulé dans les deux combinaisons ainsi préparées. Il ne sera ici question que des sels verts.

La substance récoltée comme il est indiqué plus haut est un sel ammoniacal qui sert de point de départ à d'autres (de K, de Na, de Ba, etc.). Dans ces sels, le rapport atomique Ir : SO_4 est 1 : 2, d'où le nom d'iridodisulfates. Accessoirement, furent notées des réactions avec la pyridine et l'ammoniaque. Des opinions sur les iridodisulfates furent échafaudées (7); l'objet de cet article est précisément de les rectifier.

Un aperçu très bref de cette rectification a été inséré aux *Comptes rendus* (8); il sera complété ici.

* * *

Un premier article avait fait connaître les sels ammoniacaux verts; vu leurs analyses ils furent considérés comme dérivés d'acides iridodisulfuriques de formules :

$$(I)\quad \left[\begin{matrix}\mathrm{Ir(H_2O)(OH)}\\ \downarrow\\ (\mathrm{SO_4})_2\end{matrix}\right]\mathrm{H_2}\qquad \text{et}\qquad (II)\quad \left[\begin{matrix}\mathrm{Ir(OH)_2}\\ \downarrow\\ (\mathrm{SO_4})_2\end{matrix}\right]\mathrm{H_3}.$$

En appelant A'' l'ion négatif de I et A''' celui de II, j'avais décrit :

$$\mathrm{A''[(NH_4)_{0,5}H_{1,5}] + 2H_2O. — A''[(NH_4)_{1,5}H_{0,5}]}\qquad \text{et}\qquad \mathrm{A''[(NH_4)_2]}$$

puis :

$$\mathrm{A'''[(NH_4)_{7/3}H_{2/3}]}.$$

Il avait été noté que si les sels de A'' sont verts, celui de A''' est rouge brun.

Un article spécial (7) fut consacré à des généralités sur les iridodisulfates; le point principal est que la *présence d'ammoniaque est nécessaire pour la production des sels verts.*

---

(6) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1909, **148**, 557; *Bull. Soc. Chim.*, 1909 [4], **5**, 359.

(7) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1909, **149**, 785; *Bull. Soc. Chim.*, 1909 [4], **5**, 1084 et 1126.

(8) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1959, **248**, 2682.

Il s'y trouve un passage qui doit être corrigé : c'est celui où il est dit que le degré d'oxydation de l'iridium dans les sels verts est sûrement moins élevé que dans le sel bleu de Lecoq de Boisbaudran. L'erreur provient de ce que j'avais pris comme critérium le fait que le sel de Lecoq de Boisbaudran décompose l'acide iodhydrique, tandis que les iridodisulfates ne le font pas. C'est d'ailleurs dans ce domaine que j'ai établi que l'acide iodhydrique ou les iodures permettaient de doser quantitativement les chloroiridates en les ramenant à l'état de chloroiridites. Fait confirmé par Sho-Chow Voo et Yost [9].

Furent mentionnés aussi l'absence de précipitation avec 34 ions métalliques et le fait que les sels potassiques pouvaient former cinq termes :

$$A''K_{2/3}H_{4/3} - A''K_{4/3}H_{2/3} - A''K_{5/3}H_{1/3} - A''K_2 \quad \text{et} \quad A'''K_{7/3}H_{2/3}.$$

Si l'on se reporte aux analyses (combien nombreuses et fastidieuses !) de l'article ultérieur (7, p. 1126), on y trouvera qu'à côté du métal, est signalée fréquemment la présence de l'azote.

En voici divers exemples :

Sel potassique. . .	$A'''K_{7/3}H_{2/3}$; N p. 100, 0,2
Sels thalleux . . .	$A'''Tl_{7/3}H_{2/3}$; N p. 100, 0,1
Sels potassiques . .	$A''K_{4/3}H_{2/3}$; N p. 100, 0,4 ; 0,6
	$A''K_{5/3}H_{1/3}$; N p. 100, 0,1

Comme la plupart de ces sels provenaient de doubles décompositions entre un sel métallique (de K, Na, Tl, Ba) et l'iridodisulfate ammoniacal primordial, je m'imaginais que la présence d'azote était due à ce que lesdits sels retenaient plus ou moins de sel ammoniacal, par raison d'isomorphisme notamment, et je le mentionnais puisque je l'avais observé. Je rappelle que les analyses consistaient à décomposer par un courant d'hydrogène, vers 500°-600°, le sel pesé dans une nacelle, au milieu d'un tube adéquat placé sur une grille à combustion. Ayant observé lors du chauffage au-delà de la nacelle des cristaux de sulfate d'ammonium, je faisais l'entraînement complet de ces cristaux à travers une colonne de carbonate alcalin et dosais l'ammoniaque entraînée par absorption dans une liqueur titrée acide. Ayant obtenu assez constamment de l'ammoniaque, je me fis une obligation d'en tenir compte.

Mais je ne fus guère satisfait de cette façon d'envisager cette présence. On trouvera dans mon exposé de titres, en 1912 [10], une tentative d'explication basée sur le fait que le sulfure de sodium agissant à chaud longuement à l'ébullition sur une solution de sel vert ammonia-

---

[9] Sho-Chow Voo et Yost, *J. Am. Chem. Soc*, 1931, **53**, 884.

[10] *Titres et travaux scientifiques.* Impr. Maretheux, Paris, p. 9.

cal permettait d'obtenir des doses d'ammoniaque plus fortes que par l'action de la soude et j'en avais même conclu qu'il y avait ainsi environ deux atomes d'azote de plus pour neuf d'iridium. Mais plus tard, dans des expériences exécutées avec Mlle Lange (vers 1934) on s'est aperçu, en opérant sur du sel de potassium $K_{1,3}$ que si l'hydrogène sulfuré précipitait un sulfure à l'ébullition (pendant 5 heures), ce sulfure contenait encore de l'azote.

Il devenait nécessaire d'entreprendre de nouvelles expériences. Les plus importantes furent de déterminer la totalité de l'azote si fortement lié à l'iridium. Pour cela furent exécutées des préparations de ce que j'appellerai l'oxyde des sels verts. Les points de départ furent des sels verts de potassium ou de sodium qui ne donnaient pas d'ammoniaque par ébullition de leur solution avec les alcalis fixes, ou plus simplement en faisant l'essai recommandé par Berthelot ([11]).

*
* *

Oxyde des iridodisulfates. Rapport atomes Ir sur atomes N.

En traitant les solutions des iridodisulfates de potassium ou de sodium par un excès de potasse ou de soude à l'ébullition, on détermine la formation d'un précipité brun noirâtre, tandis que la liqueur surnageante devient presque incolore. Le précipité, *très volumineux*, est une véritable éponge qu'on lave avec de l'eau distillée, puis dessèche sur l'acide sulfurique ; après une contraction considérable, il reste une matière noire à cassure brillante. Les lavages jusqu'à disparition des sulfates sont très longs.

Cet oxyde chauffé dans l'acide sulfurique bouillant régénère le complexe vert. Calciné à l'air, il perd de l'eau et vers 550°-600°, il se détruit avec un léger crépitement et une vive ignition, souvent avec projection. Ce phénomène m'a fait penser que c'était une sorte de nitrure. C'est sur cet oxyde qu'on a procédé aux dosages simultanés d'azote et d'iridium. Il attire l'acide carbonique de l'air, car on en trouve toujours dans la décomposition dont il va être question.

On pratique celle-ci dans le vide de la trompe à mercure, en plaçant l'oxyde dans un tube fermé par un bout, disposé dans un tube plus grand que l'on chauffe dans une grille à analyse, avec le dispositif ordinaire permettant de rassembler les gaz, par le jeu de la trompe, dans une éprouvette sur la cuve à mercure.

La marche de la décomposition est ordinairement la suivante : il part d'abord de l'eau avec dégagement de gaz assez brusque entre 250° et

([11]) On trouvera les indications de l'essai Berthelot dans un article du *Bull. Soc. Chim.*, 1940 [5], **7**, 906.

400°, puis plus lent entre 500° et 600° ; à cette dernière température, la décomposition a lieu avec incandescence, voire projection. Le résidu de cette décomposition n'est pas le métal pur ; il est chargé de carbonate et de sulfate. On a le poids de métal de l'échantillon en chauffant le produit de décomposition dans l'hydrogène et en l'épuisant ensuite par de l'eau. Je n'ai pas encore établi la formule exacte de l'oxyde, ni de son produit de décomposition.

Quoi qu'il en soit, le but était de comparer le poids d'azote à celui du métal pour avoir le rapport : $\frac{\text{Atomes d'azote}}{\text{Atomes d'iridium}}$.

Voici un exemple d'une telle détermination.

Oxyde initial, 0,7971 g ; séché à 140°, 0,7592 g. Gaz recueilli dans le vide, 17 cm³ ; après action de HOK, 11,5 cm³ ; après action du pyrogallol 11,3 cm³ de gaz humide à 18° sous 765,5 mm de Hg. D'où, poids d'azote 0,01317 g. D'autre part, poids de Ir après réduction et lavage, 0,5555 g. De là on déduit :

Rapport atomique : $\frac{N}{Ir} = \frac{0{,}01317}{14} : \frac{0{,}5555}{193{,}1} = 0{,}327$, soit un N pour trois Ir.

Quatre autres dosages ont conduit aux rapports : 0,333 ; 0,364 ; 0,331 ; 0,339 qui justifient les proportions N : Ir_3 et par suite une formule telle que : $N[Ir_3(H_2O)_3(SO_4)_2]_3H_6$.

Ce premier aperçu explique que les substitutions de l'hydrogène de l'acide par les métaux se fassent par tiers pour un atome d'iridium ; il en résulte des nombres entiers pour trois atomes de ce métal. En fait, comme cela a été indiqué plus haut, j'ai préparé des sels avec 2, 4, 5, 6 atomes de potassium et même un, avec 7 (si on triple l'iridium).

Pour ce dernier, il n'y a qu'à supposer que l'un des H_2O se tautomérise en OH^- et H^+ ; dans ce cas, le complexe n'est plus vert, mais brun.

Je rappelle que les iridodisulfates réagissent avec la pyridine pour donner des sels que l'on peut considérer comme résultant du remplacement de H_2O par C_5H_5N ([12]).

La singularité remarquable de ces dérivés pyridinés, c'est que les sels alcalins (avec NH_4, K ou Na) se limitent à la composition :

$$[Ir(OH)Py(SO_4)_2]M_{4/3}H_{2/3}$$

dans la supposition primitive ; cela cadrait assez convenablement avec le fait que si dans la formule primitive I admise plus haut on pouvait passer à la formule II (avec H_3) grâce à la tautomérisation de la molécule d'eau en OH^- et H^+, on ne pouvait plus le faire si la pyridine avait pris la place de ladite molécule. Toutefois, il restait toujours à expliquer pourquoi on n'irait pas jusqu'à M_2 dans la formule I.

([12]) M. DELÉPINE, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1910, **151**, 878.

C'est alors que j'ai pensé que l'iridium n'était pas que trivalent ; avec deux Ir^{IV} et un Ir^{III}, on pouvait écrire une formule avec la limite 4H qui permettait de passer à H_5, H_6, H_7 par tautomérisation de 1, 2, 3 molécules d'eau. Cette formule serait :

$$\left[\begin{array}{l} \quad Ir^{IV}(H_2O)_{3-n}(SO_4)_2 \\ N \equiv Ir^{IV}(OH)_n(SO_4)_2 \\ \quad Ir^{III}(SO_4)_2 \end{array}\right]H_{4+n}.$$

On pourrait appeler ces sels : nitrures tri-iridio-IV-IV-III triaquohexasulfates.

Si on fait $n = 0, 1, 2, 3$, on aura des acides avec H_4, H_5, H_6, H_7. En fait, j'ai préparé les sels en H_2K_2, K_4, K_5, K_6, K_7.

Du même coup, l'arrêt à M_4 avec les dérivés pyridinés s'explique de lui-même, puisque dans la formule avec $n = 0$, les trois molécules d'eau remplacées par la pyridine n'existent plus et qu'il n'y a plus la possibilité du passage aux termes supérieurs à H_4.

La coexistence de plusieurs degrés d'oxydation dans des complexes a été signalée depuis longtemps par Alfred Werner (et collaborateurs) dans certains composés, tels que ceux du cobalt. Exemple :

$$X_3\left[\begin{array}{ll} HO & \\ \quad\diagdown & \\ \quad Co^{IV}\!<\!\begin{array}{l}OH\\O_2\end{array}\!>\!Co^{III} & H_2O \\ (NH_3)_3 & (NH_3)_3 \end{array}\right]$$

Werner les appelait Kobalti-Kobaltesalze ([12 bis]) ; Gmelin ([13]) les classe comme sels d'ammines à cobalt (III) et cobalt (IV).

* * *

On admettra volontiers que l'on ne pouvait, *a priori*, imaginer cet accolement de l'azote à l'iridium et c'est un fait véritablement surprenant qu'il faille faire bouillir assez longuement (souvent plusieurs heures) dans l'acide sulfurique concentré un composé d'iridium en présence d'un sel ammoniacal pour fixer cet azote, sous forme d'une sorte d'azoture ou de nitrile (comme on le dit de l'acide nitrilotriacétique).

Je tins compte de cette présence d'azote dans ma rédaction de l'article iridium du *Nouveau Traité de Chimie Minérale* de Pascal (2e édition, 19, 521-523) en me bornant à tripler les anciennes données, bien que je connusse depuis plus de 20 ans les résultats relatifs au chlore des azotures chlorés dont il sera question ci-après.

([12 bis]) A. Werner, *Ann. der Chemie*, 1910, **375**, 1 à 144.

([13]) *Gmelins Handbuch* (8e édition, 1930). Systemnummer, **58**, Kobalt, 333-374.

On verra que l'inactivité de divers réducteurs envers les iridodisulfates et le diamagnétisme de ces derniers n'autorisaient pas d'emblée la structure que je propose aujourd'hui.

Lors de mon article (de 1906) ([5]) relatif à l'attaque du platine iridié par l'acide sulfurique bouillant, j'avais noté que Korten ([14]), dans une *Inaugural Disertation* soutenue à Bonn en 1905, avait décrit l'obtention de sels verts de Cs, Rb, K, NH_4. Il eût été intéressant de savoir si Korten s'était bien servi de sels ammoniacaux. Il écrit : « Si on chauffe une combinaison d'iridium avec de l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une coloration vert foncé », sans spécifier la combinaison.

Korten était élève de Rimbach. De sorte que maître et élève publièrent peu après, en 1907 ([14 bis]), un mémoire sur le sujet, mais on n'est pas encore renseigné. Voici un extrait de ce mémoire.

Ayant décrit l'obtention du sulfate d'iridium $(SO_4)_2Ir^{IV}$ par action de l'acide nitrique sur le sulfure d'iridium et constaté qu'on n'en tire pas de sels doubles, ils écrivent :

« Chauffe-t on cependant ce corps ou aussi une autre combinaison « d'iridium avec SO_4H_2 concentré un certain temps (Zeitlang), alors la « couleur de la solution se change en vert foncé. Déjà de Boisbaudran « mentionne cette couleur verte d'une fusion dans le bisulfate (Kalium- « sulfatschmelze). L'addition de sulfates alcalins dissous à la solution « verte occasionne la formation de précipités cristallins de couleur « verte qui ont la composition d'aluns d'iridium dont jusqu'à mainte- « nant celui de rubidium a été décrit par Marino (*Gazz. chim. ital.*, « **32**, II (1902), 512) ».

Puis ils font observer qu'ainsi le sulfate iridique était réduit à l'état de sulfate irideux formant des sels doubles de composition hautement vraisemblable $Ir_2(SO_4)_4R_2^I$.

* * *

Essai de démonstration du système $Ir_2^{IV} + Ir^{III}$.

Aux suppositions précédentes, je puis ajouter un argument tiré de l'existence de chlorosels au lieu de sulfatosels.

L'oxyde dont il est question plus haut se dissout dans l'acide chlorhydrique et j'ai pensé que le chlorhydrate obtenu pourrait former des complexes avec les chlorures alcalins.

Ces expériences sont délicates, étant donné que je n'ai pas obtenu l'oxyde exempt d'un peu de radical sulfurique et de métal alcalin.

([14]). F. Korten, *Beiträge zur Kentniss der Iridium-Verbindungen.*

([14 bis]) E. Rimbach et F. Korten, *Z. f. anorg. Chem.*, 1907, **52**, 406.

La dissolution chlorhydrique est brun foncé, très intense, déjà noire sous une faible épaisseur. Évaporée à sec au bain-marie pour chasser autant que possible l'acide chlorhydrique, elle laisse une masse vitreuse dont la solution aqueuse à 1 : 1 000 sous une épaisseur de 2 cm est pour ainsi dire opaque, plus intense que celle du chloroiridate. Cette solution, chauffée avec SO_4H_2 concentré et un peu de chlorure de potassium, reproduit le sel vert de potassium. Le chlorure sec est soluble dans l'alcool fort, un peu dans l'éther.

Plusieurs expériences préliminaires furent exécutées dans le dessein suivant.

Supposons que le chlorure se combine avec le chlorure de potassium ; on aura une composition telle que :

$$NIr_3(H_2O)_3Cl_n.\ m\text{ClK}.$$

Le nombre de valences n de Cl, plus trois pour l'azote N permettra de déterminer le nombre de valences à attribuer aux trois atomes d'iridium.

Pour déterminer ce nombre on procède de la manière suivante : on décompose le chlorosel en le chauffant au rouge sombre dans un courant d'hydrogène dans un tube de verre dont la partie terminale étirée contient du carbonate de sodium ou de potassium destiné à capter l'acide chlorhydrique formé par action de l'hydrogène sur le chlore lié à l'iridium, celui du chlorure de potassium restant attaché à son potassium. On dose le chlore ainsi capté, que j'appelle *chlore volatilisable*, et on le compare au poids d'iridium que l'on obtient en épuisant par l'eau le mélange Ir + mClK ; le chlorure de potassium est pesé tel quel ou évalué après changement en sulfate.

Un premier essai fut exécuté avec un excès de chlorure de potassium (8ClK pour 3Ir).

Le sel récolté, simplement séché à l'air, a donné une analyse correspondant assez nettement à la composition :

$$N[Ir_3(H_2O)_3Cl_8],\ 8\text{ClK} + H_2O$$

ou :

$$N[Ir_3(H_2O)_3Cl_{12}]K_4 + 4\text{ClK} + H_2O.$$

Tr. p. 100 : Ir, 37,6 ; 37,8 ; ClK, 37,9 ; 38,2 ; Cl vol., 18,3 ; 17,6. — Calc. : Ir, 37,5 ; ClK, 38,6 ; Cl vol., 18,3.

$$\frac{\text{At. Cl vol.}}{\text{At. Ir}} = \text{Tr. : } 2{,}64\ ;\ 2{,}54. \text{ — Calc. : } 2{,}67.$$

Ce même sel fut traité par de l'alcool méthylique en vue d'enlever l'excès de chlorure de potassium et analysé après dessiccation à 100° pendant 1,5 h. On a obtenu les résultats suivants qui s'accordent avec la formule $N[Ir_3Cl_8]$, 5,1ClK.

Tr. p. 100 : Ir, 45,68 ; ClK, 29.9 ; Cl vol., 22,3. — Calc. : Ir, 46,06 ; ClK, 30,25 ; Cl vol., 22 54.

$$\frac{\text{At. Cl vol.}}{\text{At. Ir}} = \text{Tr. : 2,66. — Calc. : 2,67.}$$

On a admis que l'eau de constitution était disparue. Si les résultats montrent qu'il est difficile d'écarter le chlorure de potassium quand on en a mis trop, ils contiennent toutefois un renseignement des plus précieux. Puisque le rapport at. de Cl volatil : at. de Ir = 2,67 soit 8/3, on en conclut qu'il y a deux Ir^{IV} pour Ir^{III}, c'est-à-dire que les onze valences d'Ir sont saturées par les huit valences de chlore et les trois valences de l'azote.

J'ai tenu à obtenir un sel sans excès de chlorure alcalin ; à cet effet, on a préparé une solution de chlorhydrate de l'oxyde de sel vert que l'on a évaporée à sec au bain-marie (Dans l'échantillon, il restait de petites quantités de SO_4 et de K pour ainsi dire impossibles à enlever). La masse évaporée a été reprise par une certaine quantité d'eau, de telle sorte que la solution titrait 0,03 *g* d'iridium par centimètre cube. A 23 cm³ de cette solution on a ajouté 0,31 *g* de ClK, correspondant à un peu moins de 4 ClK pour trois atomes d'iridium.

On a évaporé de nouveau à sec et traité le résidu par de l'alcool à 96° qui dissout le chlorhydrate d'oxyde en excès. Le solide non dissous est alors essoré, lavé à l'éther et séché à l'air.

C'est une masse noire, soluble dans l'eau et la colorant intensément. Son analyse a fourni des résultats qui concordent pour le sel séché à 100° aux formules :

$$\left[N\begin{cases}Ir^{IV}(H_2O)Cl_4\\Ir^{IV}(H_2O)Cl_4\\Ir^{III}(H_2O)Cl_4\end{cases}\right]K_4 \quad \text{ou} \quad N\begin{cases}Ir^{IV}(H_2O)Cl_3\ ClK\\Ir^{IV}(H_2O)Cl_3.ClK\\Ir^{III}(H_2O)Cl_2.(ClK)_2\end{cases}$$

	Sel hydraté Trouvé	Sel séché à 100° Trouvé	Sel séché à 100° Calculé
	—	—	—
Perte à 100° (p. 100)	2,17		
Ir.	45,93	46,95	47,09
ClK	23,33	23,85	24,26
Cl vol.	22,67	23,17	23,09
$\frac{\text{At. Cl vol.}}{\text{At. Ir}}$		2,68	2,67

Avant de faire cette dernière expérience, j'en avais aussi exécuté une avec du chlorure de césium, pensant que l'excès s'enlèverait plus facilement par l'alcool que le chlorure de potassium. Il ne fut pas enlevé totalement.

L'analyse conduisit à une formule NIr_3Cl_8, 4.3 ClCs pour le sel séché à 100°.

Tr. p. 100 : Ir, 35,62 ; ClCs, 45,00 ; Cl vol., 17,61. — Calc. : Ir, 36,17 ; ClCs, 45,20 ; Cl vol., 17,7.

$$\frac{\text{At. Cl vol.}}{\text{At. Ir}} = \text{Tr. : 2,68. — Calc. : 2,67.}$$

On retrouve le rapport Cl_8/Ir_3. On n'a pas cherché à obtenir le complexe sans excès de chlorure de césium.

*

L'eau du sel vert en K_4.

En proposant la formule $N[Ir_3(H_2O)_3(SO_4)_6]K_4$ pour le sel formé en milieu légèrement acide au lieu de $Ir(H_2O)(OH)(SO_4)_2]K_{1/3}H_{2,3}$, on voit que le poids moléculaire de la première formule est inférieur de 37 au triple de celui de la seconde, 3OH étant remplacés par N, et qu'ainsi les analyses données antérieurement ne seraient plus tout à fait justes.

Cette question peut être résolue en attribuant aux formules nitrurées des quantités d'eau de cristallisation plus élevées que celles admises dans les anciennes analyses ; autrement dit, en reportant à l'état d'eau de cristallisation les oxhydriles des anciennes formules. En réalité, il est difficile de répartir l'eau dans chacun des domaines : eau de cristallisation ou de constitution.

Quoi qu'il en soit, voici quelques déterminations de déshydratation sur un sel en K_4 :

Température . . .	100°	150°	200°	280°-300°
Pertes (p. 100). . .	2,4	4,4	5,4	7,5 à 7,8
	2,46	4,7		

Avec la formule : $N[Ir_3(H_2O)_3(SO_4)_6]K_4 + 3H_2O$ (P. M. 1434) on calcule :

Pour	1	2	3	4	5	6	H_2O
Pertes (p. 100) . . .	1,25	2,51	3,76	5,02	6,38	7,52	

On voit ainsi que vers 300°, on ferait partir non seulement les trois molécules H_2O de cristallisation, mais celles de constitution. Au surplus, je donne ci dessous l'analyse que j'avais faite en 1909 et une autre que me fit Chéritat bien plus tard :

	Ir	K
Trouvé anciennement p. 100 . . .	40,24	10,99
Trouvé par Chéritat.	40,02	10,86
Calculé avec $3H_2O$	40,4	10,90

A titre d'autre exemple, Chéritat fit une analyse du sel en K_7 (écrit avec $2H_2O$ dans l'ancienne formule avec un Ir). Les résultats de l'ancienne analyse et de la nouvelle s'accordent avec une formule telle que $N[Ir_3(OH)_3'SO_4)_6]K_7 + 8H_2O$:

	Ir	K	H_2O
Trouvé anciennement p. 100. .	35,35	16,55	6,9 à 103°
Trouvé par Chéritat	35,2	16,41	8,6 à 150°
Calculé pour $8H_2O$	35,3	16,70	8,8

A propos de la déshydratation, M. Wyart a bien voulu faire exécuter par un de ses élèves, M. Sabatier, que je m'empresse de remercier ici, une pyrogénation avec mesures à la thermobalance sur le complexe en $K_4 + 3H_2O$. Les pertes de poids de 100° à 900° se traduisent de la façon suivante : jusqu'à 300° pertes progressives allant jusqu'à 7 p. 100, et atteignant 7.7 p. 100 à 400° ; il y a un palier à peine incliné entre 300° et 400°.

Au delà de 400°, perte de poids atteignant 29 p. 100 à 800° et restant telle jusqu'à 900°. A ce terme, il n'y a plus qu'un oxyde accompagné de sulfate de potassium (plus ou moins acide).

*
* *

Stabilité des sels verts.

La solution aqueuse d'un sel vert à la température ordinaire conserve sa couleur pendant des années (observée après 10 ans).

Une élévation de température provoque une altération. Il faut toutefois un temps considérable au bain-marie pour la manifester : elle se traduit par la formation d'un dépôt de couleur brune avec tendance à la décoloration.

Ayant vu cette lenteur, j'ai eu recours à l'autoclave à 130° : en 1 heure avec une solution à 1/200 on obtient un précipité foncé surmonté d'un liquide incolore ; mais l'acide sulfurique n'est pas encore complètement enlevé ; en réitérant l'action de l'autoclave sur le précipité, il en reste encore. On le prouve en chauffant le dépôt (bien filtré) avec un peu de soude. On en libère encore 1,6 p. 100 de soufre. C'est dire combien l'acide sulfurique est tenace dans les iridosulfates et explique jusqu'à un certain point la difficulté de le chasser de l'oxyde dont il a été question plus haut.

*
* *

Particularités des dosages d'ammoniaque du sel ammoniacal en $(NH_4)_4$.

Ces quelques lignes ont simplement pour but de montrer les bizarreries observées dans les essais de dosage de l'ammoniaque dans l'iridodisulfate d'ammonium, considéré comme étant en $(NH_4)_4$ et auquel j'avais donné antérieurement la formule $Ir(H_2O)(OH)(SO_4)_2(NH_4)_3H_2$; ce qui conduirait pour la nouvelle formule en NH_3 ... à $(NH_4)_5$. Le dépassement sur $(NH_4)_4$, tient au mode d'analyse : l'hydrogène forme avec l'azote nitrilique une certaine quantité d'ammoniaque que j'ai eu le scrupule d'inclure dans les formules (même quand il s'agissait de sels K, Na, Ba, etc.).

Voici le cas du sel ammoniacal, dans lequel vient encore s'ajouter une nouvelle singularité.

Si on distille directement une solution du sel d'ammonium en NH_4 avec de la soude, on trouve des doses d'ammoniaque correspondant à 2,5, 2,57, 2,7 p. 100 d'azote; ce qui est bien moindre que dans les dosages par réduction dans un courant d'hydrogène rapportés dans mon mémoire initial (ordre de 4,7-4,8 p. 100). J'ai aussi fait quelques dosages en distillant avec le sulfure de sodium, on a des chiffres à peu près du même ordre ; mais le précipité formé contenait encore de l'azote.

Pour avoir un meilleur dosage de l'azote ammoniacal, le mieux semble de déplacer l'ammoniaque du sel dissous dans l'eau à froid (0,5 par exemple en 150 g d'eau) par de la potasse (3 g de KOH solide) et de séparer le sel basique en K_7 par addition d'alcool en filtrant le dépôt, *immédiatement*, et recueillant le filtrat dans un excès d'acide chlorhydrique. C'est cette liqueur chlorhydrique que l'on distille avec la potasse pour doser l'ammoniaque libérée. On a trouvé ainsi 3,93 p. 100 d'azote au lieu de 2,5 à 2,7. On n'a pas encore tout à fait le chiffre théorique de 4,15 p. 100 qui répondrait à la formule nouvelle $NIrH_2O(SO_4)_{2,3}(NH_4)_4 + 3H_2O$, calculée d'après la teneur de 43 p. 100 d'Ir trouvée autrefois.

La petite différence avec 3,93, tient peut être à ce que, même de cette façon, l'ammoniaque libérée s'introduit dans le complexe, mais tout de même beaucoup moins que si on distille directement. La fixation d'ammoniaque est certaine puisque l'on peut préparer par addition de l'ammoniaque à chaud un sel vert nitrilé ammonié ammoniacal, ce que j'ai vu dans des expériences encore inédites.

Tentatives de réduction.

Un essai avec de l'hydroborure de potassium agissant sur le complexe en K_4 n'a permis de trouver par distillation du liquide devenu alcalin que 0,24 p. 100 d'azote ; il s'était formé un précipité qui contenait de l'oxyde, car sa calcination s'est faite avec décrépitation en libérant des morceaux d'aspect brillant. Bref, l'hydroborure avait surtout agi comme un alcali, tout en ayant altéré l'oxyde déplacé.

D'autres essais de réduction par le nickel Raney n'ont donné que des résultats incomplets. Il y a bien libération d'ammoniaque, mais on n'a trouvé que 0,7 p. 100 d'azote dans la liqueur, alors qu'il en faudrait 0,97 p. 100.

Il a été déjà mentionné plus haut que l'action d'un iodure sur un iridodisulfate ne donnait pas d'iode libre comme avec un chloroiridate ou même le sel de Lecoq de Boisbaudran, ce qui laissait croire que l'iridium y était à l'état trivalent : je puis seulement ajouter qu'il se forme à chaud, en plusieurs jours au bain-marie, ou plusieurs heures à 130°, un composé iodé dont l'étude serait à parfaire. Ce fut cette absence de libération de l'iode qui me porta à conserver Ir trivalent.

Cette résistance aux réducteurs se retrouve vis-à-vis du sulfite acide, de l'hyposulfite, de l'hypophosphite, du nitrite de sodium. L'hydrosulfite, toutefois, donne une décoloration.

Un autre motif d'avoir supposé l'iridium trivalent fut aussi le fait de mesures de magnétisme dont je suis redevable à M. Pacault que je m'empresse de remercier ici. Il fut trouvé un diamagnétisme net à l'iridodisulfate de potassium et à celui du baryum. En même temps, conformément à ce que l'on pouvait attendre, les complexes :

$$[Ir^{III}(H_2O)Cl_5]K_2 \text{ et } (NH_4)_2, [Ir^{III}Cl_6](NH_4)_3.H_2O$$

furent trouvés diamagnétiques, tandis que des composés à iridium quadrivalent $[Ir^{IV}Cl_6]Na_2 + 6H_2O$ et $(NH_4)_2$, ainsi que $[Ir^{IV}(C_5H_5N)_2Cl_4]$ et un échantillon du type de Lecoq de Boisbaudran furent trouvés paramagnétiques. Le fait que les complexes à Ir trivalent furent diamagnétiques est en faveur d'une pureté ayant écarté toute trace nuisible (fer ou autres). Cela n'en met que mieux en évidence la bizarrerie que les iridodisulfates (de Ba et K), bien que contenant deux Ir^{IV} et un Ir^{III} d'après les recherches exposées ci-dessus, soient diamagnétiques. Il y a là des questions qui mériteraient d'être approfondies.

Je puis, enfin, ajouter que M. Klixbull Jörgensen qui s'est intéressé vivement aux complexes les plus divers, dont nombre des miens, au

point de vue spectral principalement, a pu tout récemment préparer un réducteur à base de vanadium II et de zinc II :

$$[(V,Zn)(H_2O)_6(SO_4)_2](NH_4)_2$$

qui réduit exactement l'iridium IV des iridodisulfates à l'état Ir^{III} ; les variations des coefficients d'absorption à diverses longueurs d'onde de sel vert traité par ce réducteur ont donné des résultats correspondant à deux Ir^{IV} sur trois Ir (avec une exactitude de 98 p. 100). Cette confirmation est des plus intéressantes pour appuyer la structure proposée ([15]).

(Lab. de chimie organique des hormones, Collège de France).

([15]) C. Klixbull Jörgensen. *Acta Chem. Scand.*, 1959, **13**, 196.

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3998. — 10-1959

PRÉPARATIONS DIVERSES DES IRIDODISULFATES

Par Marcel DELÉPINE et Mlle Fernande LARÈZE

Par action de l'acide sulfurique *bouillant* sur les chloroiridites *ammoniacaux*, Delépine a préparé autrefois les complexes appelés *iridodisulfates* dont il est question dans l'article précédent. La manipulation est désagréable en raison des violents soubresauts causés par la séparation d'une sorte de chlorure d'iridium sous forme d'une poudre jaune chamois dont l'attaque par l'acide est très lente.

Le présent travail a consisté à rechercher si l'on ne pourrait pas utiliser des générateurs iridiés peu ou pas chlorés. Un certain nombre de cas seront exposés.

Finalement, il a été reconnu que la présence d'un peu de platine qui favorise l'ébullition de l'acide sulfurique atténue fortement les soubresauts redoutés. De sorte que l'on a sans doute, à l'origine, sans y avoir porté attention utilisé assez fréquemment des chloroiridites légèrement platinifères qui permirent d'opérer assez souvent sans trop de désagrément.

* * *

La préparation de complexes verts appelés *iridodisulfates* consista, à l'origine, à faire réagir l'acide sulfurique concentré sur du chloroiridite d'ammonium. Voici le texte de l'époque (1).

On fait bouillir une solution de 3 g de chloroiridite diammonique $[Ir(H_2O)Cl_5](NH_4)_2$ ou triammonique $[IrCl_6](NH_4)_3 + H_2O$ dans 20-30 g d'eau avec 50 cm³ d'acide sulfurique concentré dans une capsule de porcelaine de 15-20 cm de diamètre recouverte d'un entonnoir renversé. Il se dégage d'abord du gaz chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure d'ammonium entrant dans les chloroiridites, puis, quand l'acide se concentre, il se précipite une poudre jaune, ténue, que

(1) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1909, **148**, 557 ; *Bull. Soc. Chim.* [4], 1909, **5**, 359 ; *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1909, **149**, 785 ; *Bull. Soc. Chim.* [4], 1909, **5**, 1084 et 1126.

Claus [2] a considérée comme du chlorure irideux anhydre ; ce n'est pas Cl_3Ir pur, mais un produit dont Delépine a discuté la nature [3].

Cette poudre jaune se dissout ensuite lentement par une ébullition de 2 ou 3 heures, en colorant fortement l'acide en vert. On peut aussi opérer dans les ballons de verre de 1/2 à 1 litre, mais les capsules offrent infiniment plus de sécurité au point de vue de la casse.

Ensuite, l'acide sulfurique refroidi est mêlé de 1,1 fois son poids d'eau (soit 2 volumes) et le mélange est abandonné à lui-même au moins 24 heures ; il se fait un dépôt cristallisé vert foncé, presque noir. Suivent les moyens de récolte et l'obtention par addition d'alcool d'un précipité qui contient un autre complexe (non publié).

Au lieu de capsules, on peut employer des matras (de pyrex) à long col ; l'ébullition a parfois lieu avec de tels soubresauts que, même dans des matras à col de plus de 30 cm, l'acide sulfurique est projeté au dehors avec la plus grande violence.

Aussi avons-nous cherché à opérer autrement. Puisque la formation de la poudre jaune chamois est cause des soubresauts, on doit éviter ou amoindrir sa formation en partant de combinaisons peu ou pas chlorées, en ajoutant du sulfate d'ammonium qui est indispensable pour la formation des iridodisulfates.

Emploi du trioxalate de potassium racémique $[Ir(C_2O_4)_3]K_3 + 4{,}5H_2O$. — On fait bouillir 5 g de ce complexe avec 25 cm³ d'acide sulfurique concentré et 2 g de sulfate d'ammonium dans un matras. Après surveillance de la mousse initiale, on continue pendant au moins une demi-heure. Le liquide vert (45 g) additionné de 50 g d'eau donne 3 g de sel vert potassico-ammonique. Dans ce cas, on passe au sel de potassium par l'intermédiaire du sel en K_7 (déplacement de NH_3 par la potasse, séparation de ce sel et retour à K_4 par addition mesurée de SO_4H_2). N'était l'embarras de la préparation du trioxalate, le procédé serait presque recommandable.

Emploi de dichloro-dioxalate $[IrCl_2(C_2O_4)_2]K_3 + H_2O$. — Ce composé est un peu plus accessible que le précédent, Peu importe que ce soit le sel *cis* ou le sel *trans* [4]. Avec 3 g, dans 20 cm³ d'eau et 20 cm³ d'acide sulfurique, il se fait d'abord à l'ébullition une mousse qu'il faut surveiller, si l'on opère dans un matras. Après disparition de la mousse, on constate la formation d'une poudre jaune qui contient encore

---

[2] A. Claus, *J. f. prakt. Chem.*, 1860, **80**, 282.

[3] M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1911, **153**, 60 ; *Bull. Soc. Chim.* [4], 1911, **9**, 829 ; *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1914, **158**, 264 ; *Bull. Soc. Chim.* [4], 1914, **15**, 231.

[4] M. Delépine, *Comptes rendus. Ac. Sc.*, 1922, **175**, 1408 ; *Ann. Chimie* [9], 1923, **19**, 146.

le chlore originel. Sans s'appesantir sur ce corps qui a sensiblement la composition $(SO_4)[Ir(H_2O)_3Cl_2]_2$, on peut poursuivre l'ébullition sans trop de difficultés, après addition de 1,5 g de sulfate d'ammonium. En 1 heure d'ébullition on obtient une liqueur verte. Les rendements atteignent à peine 40 p. 100 ; l'eau mère hydrosulfurique donne le produit vert brun habituel.

Naturellement, les sels recueillis sont des mixtes potassico-ammoniques. En gros, il n'y a guère d'avantage à recourir à ce chloro-dioxalate, les soubresauts n'étant pas absolument écartés.

Emploi de sulfites. — On trouvera dans le nouveau *Traité de Chimie minérale* de Pascal, t. 19, p. 517-519 quelques renseignements sur des sulfites doubles ; on verra que par double décomposition entre un chloroiridite et un sulfite, ils sont encore chlorés, mais il nous a semblé qu'en opérant à l'autoclave on restreindrait la proportion de chlore.

Pour préparer le sulfite iridié sodique, on chauffe 5 g de $[IrCl_6Na_3 + 12H_2O$ avec 6 g de métabisulfite en 55 g d'eau pendant 1 heure à 130°. On récolte 4,6 g de sel sodique peu soluble. Malgré la température élevée de sa préparation, le sel récolté contenait encore 2 à 3 p. 100 de chlore. Cette petite quantité ne gêne pas l'attaque sulfurique ; la dissolution du sel à raison de 1 g dans 5 cm³ d'acide sulfurique se fait rapidement à l'ébullition (1/4 d'heure) ; on ajoute alors 0,4 g de sulfate d'ammonium par gramme de sulfite et fait bouillir à nouveau pendant 2 à 3 heures. Le liquide verdit rapidement pour donner après dilution avec 1,1 fois son poids d'eau, un peu plus de 50 p. 100 de cristaux de bel aspect. On les fait recristalliser par dissolution dans 100 p. d'eau à l'ébullition, filtration et addition d'un peu de sulfate d'ammonium pour diminuer la solubilité.

Etant donné que les sels de sodium ne sont pas souvent isomorphes des sels d'ammonium, on aurait pu s'attendre à un sel d'ammonium pur. Il n'en est pas tout à fait ainsi. Notre échantillon contenait encore 0,7 p. 100 de sodium.

Les eaux mères aquo-sulfuriques précipitaient comme d'habitude par addition d'alcool.

Emploi du sel de Lecoq de Boisbaudran. — On a attribué à ce complexe la formule $Ir_2(SO_4)_3, 3K_2SO_4$. En réalité, il contient 1/3 d'iridium à l'état trivalent (5). Il est bleu-vert foncé.

Quoi qu'il en soit, voici une expérience. On porte à l'*ébullition* dans un matras pendant 1,5 h au moins les doses suivantes : 10 g de sel de Lecoq de Boisbaudran, 2,5 g de bioxalate d'ammonium, 5 g de sulfate

(5) M. Delépine, *Titres et travaux scientifiques*. Imp. Maretheux, 1921, p. 10.

d'ammonium, 50 cm³ d'acide sulfurique et 25 g d'eau. Le bioxalate est destiné à ramener à l'état trivalent tout l'iridium du sel de Lecoq de Boisbaudran. Rapidement, le liquide devient jaune orangé ; quand l'eau est dissipée, la couleur verte apparaît. Le liquide refroidi et additionné de 1,1 fois son poids d'eau dépose du sel vert, mixte de K et NH_4. On récolte 50 à 60 p. 100 de sel vert par rapport au poids de matière initiale. On le transforme en sel de K, par passage en sel brun K_7 sous l'influence de la potasse et revient à K_4 par action sulfurique sur le sel brun, etc.

Emploi du chlorure d'iridium chloro-pentammine

$Cl_2IrCl(NH_3)_5]$.

2,5 g de ce complexe ont été chauffés à l'ébullition dans un matras avec 15 cm³ de SO_4H_2 concentré ; en 20 minutes, on obtient un liquide d'un beau vert qui donne 1 g de sel vert. En chauffant à nouveau les eaux mères on en récolte encore 0,55 g. L'expérience ayant été faite avec du complexe pur, ce qui exige un travail assez minutieux (voir à ce sujet, l'*Encyclopédie chimique* de Frémy, t. 3, 17ᵉ cahier, 2ᵉ fascicule, p. 242, ou en abrégé, le nouveau *Traité de Chimie minérale* de Pascal, t. 19, p. 532), nous avons pensé qu'on pourrait ne pas s'astreindre à la préparation du corps pur et se limiter à un produit brut en opérant de la façon suivante :

On porte à l'ébullition une solution de 10 g de $[IrCl_6](NH_4)_3 + H_2O$ en 120 g d'eau, avec 20 g de sesquicarbonate d'ammonium dans un ballon muni d'un reflux à boules. Une partie du carbonate ammoniacal cristallise dans les boules ; on le fait descendre en ne refroidissant qu'à peine le réfrigérant. Après 4 heures, on évapore la solution à sec et la reprend par 50 cm³ d'acide sulfurique concentré. On chauffe cette solution sulfurique à l'ébullition dans un matras ; il y a dissolution sans formation de poudre jaune, avec coloration verte très rapide. Après une heure ou deux, on peut récolter le sel vert.

Présence de platine. — Finalement, comme dans ses toutes premières expériences, Delépine avait dû se servir inconsciemment de chloroiridites d'ammonium contenant du platine, nous avons entrepris des préparations en ajoutant intentionnellement ce métal. Le résultat fut favorable.

Par exemple, avec 6 g de chloroiridite d'ammonium additionné de 0,2 g de $PtCl_6Na_2$. $6H_2O$ et de 2 g de $SO_4(NH_4)_2$ en 60 g d'eau et 80 cm³ de SO_4H_2, on obtient en 2 heures de chauffage 3,4 g de sel vert (en tétraèdres, sel acide en $(NH_4)_2H_2$ surtout). Les eaux mères rechargées en chloroiridite, 6 g, ont fourni 4,4 g de sel vert. Total pour 12 g de chloroiridite, 7,8 g.

Bien que la quantité de sodium introduite fût assez faible, on en a

trouvé 0,4 p. 100 dans les sels verts recristallisés en présence de sulfate d'ammonium.

Ceci a conduit à utiliser un sel de platine ammoniacal : 0,2 g de chloroplatinite pour 6 g de chloroiridite avec 40 cm³ d'eau et 60 cm³ de SO_4H_2. Récolte 3,55 g de sel vert. L'analyse décela encore un peu de sel alcalin fixe provenant, sans doute, soit du chloroiridite initial, soit de l'attaque des vases.

Quoi qu'il en soit, ces opérations se sont faites sans soubresauts, ce qui justifie le motif qui les a suggérées. Le platine des complexes ajoutés se trouve sous forme métallique à peine souillé d'iridium ; le chloroplatinate d'ammonium que l'on obtient après attaque par l'eau régale est seulement très peu orangé, au lieu d'être jaune franc.

Cette séparation avait d'ailleurs été signalée dans l'article intitulé : *Action de l'acide sulfurique à chaud sur les sels de platine et d'iridium en présence de sulfate d'ammonium* (6).

(Laboratoire de chimie organique des hormones, Collège de France).

(6) M. Delépine, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1906, **142**, 631 ; *Bull. Soc. Chim.* [3], 1906, **35**, 796.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3998. — 11-1959.

INFLUENCE DES MÉTHOXYLES EN 1 ET 4 SUR LA STABILITÉ DE LA LIAISON DE L'OXYGÈNE AU CARBONE CHEZ LES PHOTOOXYDES ANTHRACÉNIQUES (*)

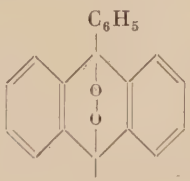
Par Yves LEPAGE

INTRODUCTION

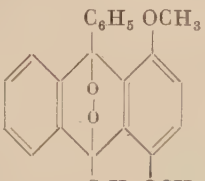
L'étude systématique des photooxydes anthracéniques a permis à Ch. Dufraisse et à ses collaborateurs de mettre en évidence diverses influences, tenant à la nature, à la position et au nombre des substituants, sur la stabilité de la liaison de l'oxygène au carbone.

Les restes en méso ont une action toute particulière. La présence de deux restes aryles permet d'obtenir par chauffage un rendement élevé en oxygène ; c'est notamment le cas du photooxyde de diphényl-9,10 anthracène. I.

Les substituants sur les noyaux latéraux de cet hydrocarbure, I, ont, en général, une influence moins importante. Cependant, la présence de deux méthoxyles en 1 et 4 provoque un fort abaissement de la température de décomposition. Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz ont, en effet, isolé, à partir du diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène, un photooxyde, II, qui restitue lentement son oxygène dès la température ordinaire et rapidement (en 1 heure) à 80°.



I

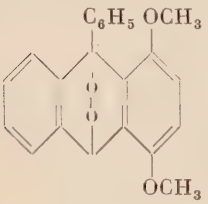


II

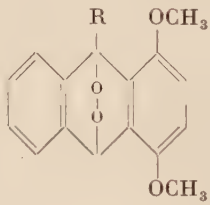
(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue en 1959 devant la Commission d'examen.

L'objet du présent travail a été de déterminer les effets de la présence simultanée de méthoxyles en 1 et 4 et de quelques substituants en méso, méthyle, méthoxyle, phényle, α-pyridyle.

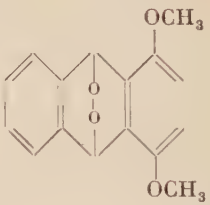
J'ai constaté tout d'abord que, s'il y a deux méthoxyles en 1 et 4, la présence d'un seul hydrogène en méso est suffisante pour affaiblir de façon sensible la liaison peroxydique. Seul, le photooxyde monophénylé, III, a pu être isolé. Il est beaucoup moins stable que le dérivé diphénylé, II, puisque, à l'état solide, il se décompose totalement en 30 minutes à 45° en régénérant le diméthoxy-1,4 phényl-9 anthracène. Des mesures spectrographiques ont montré qu'en solution, il est dissocié au taux de 50 p. 100 après 2 h 30 environ, alors que dans les mêmes conditions il faut 60 heures au composé diphénylé, II. La même méthode a permis de mettre en évidence la formation à la lumière, et la décomposition à l'obscurité, de photooxydes qui n'ont pu être isolés ; tels sont les composés monométhylé, en méso IV*a*, monométhoxylé, en méso, c'est-à-dire triméthoxylé en 1, 4 et 9, IV*b*, ainsi que le photooxyde de diméthoxy-1,4 anthracène, V, qui est encore plus fragile que les précédents. Pour le composé V, le temps de demi-décomposition est abaissé jusqu'à 18 minutes environ :



III



IV { *a* : R = CH_3 ; *b* : R = OCH_3

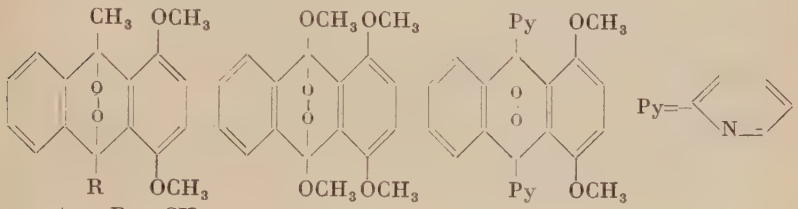


V

Tous les photooxydes ci-dessus possèdent au moins un atome d'hydrogène en méso ; on voit qu'ils sont peu stables et qu'ils restituent facilement l'oxygène initial. Ces résultats sont totalement différents de ceux qui avaient été obtenus antérieurement avec les analogues non méthoxylés en 1 et 4, pour lesquels la régénération est faible ou nulle.

Par contre, les dérivés disubstitués en méso du diméthoxy-1,4 anthracène, que j'ai étudiés, sont stables, à l'exception du corps dipyridylé, VIII ; ce dernier a une dissociabilité comparable à celle du photooxyde diphénylé, II. Les photooxydes stables sont ceux de diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, VI*a*, de tétraméthoxy-1,4,9,10 anthracène, VII, et de diméthoxy-1,4 phényl-9 méthyl-10 anthracène, VI*b*. Ils subissent, sans altération notable, un court chauffage vers 200° ; ils subliment même facilement, sous vide, aux environs de cette température. Lorsqu'on introduit un second méthyle dans la molécule du composé monométhylé, IV*a*, ou un second méthoxyle dans celle du corps monométhoxylé, IV*b*, on provoque donc un changement

considérable dans les propriétés photooxydiques. Bien plus, l'adjonction d'un méthyle en 10 au composé monophénylé, III, suffit pour masquer l'influence labilisante du phényle en 9 :



VI $\begin{cases} a : R = CH_3 \\ b : R = C_6H_5 \end{cases}$ VII VIII

Ces résultats semblent indiquer que, dans la série diméthoxylée en 1 et 4, les restes aryles ont des influences intermédiaires entre celle de l'hydrogène, d'une part, et celles du méthyle et du méthoxyle de l'autre. Il est remarquable que, si l'influence stabilisante d'un méthyle l'emporte sur l'effet labilisant d'un phényle (cas de II et VI*b*), elle n'est pas suffisante pour diminuer, de façon nette, l'action labilisante de l'hydrogène (cas de VI*a* et IV*a*).

La stabilité de ces photooxydes mésodisubstitués a tout d'abord semblé anormale ; cependant, leurs analogues non méthoxylés en 1 et 4 ont un comportement très voisin. La structure peroxydique de quelques-uns de ces corps a été déterminée par des hydrogénations à l'aide de AlH_4Li, qui en général ont conduit aux diquinols *cis* correspondants ; j'en ai profité pour caractériser les anthradiquinols simples, qui avaient fait l'objet de plusieurs publications assez discordantes.

L'exposé de ces recherches est divisé en deux parties :

Chapitre premier. — Les dialcoxy-1,4 anthracènes et quelques dérivés du diméthoxy-1,4 anthracène.

Chapitre II. — Etude des propriétés photochimiques de dialcoxy-1,4 anthracènes simples et substitués en méso.

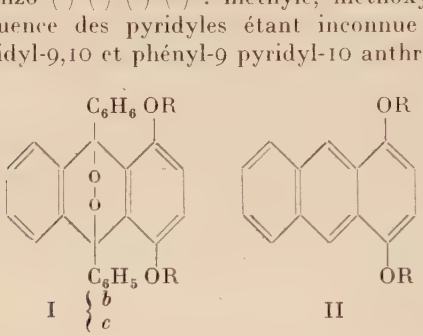
CHAPITRE PREMIER

L'étude de la photooxydation du diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène a permis à Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz d'isoler un photooxyde, I*b*, dissociable à température ordinaire (1). Plus tard, A. Etienne et G. Bichet ont obtenu, en remplaçant les

(1) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1822 ; Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1942, **9**, 171.

méthoxyles par des éthoxyles, un composé, Ic, doué de la même propriété [2].

Afin d'étudier l'influence des alcoxyles en 1 et 4 sur le comportement d'un certain nombre de photooxydes anthracéniques, j'ai préparé plusieurs dialcoxy-1,4 anthracènes, II*b*, II*c*, II*d* [3], et quelques dérivés du plus simple d'entre eux, le composé diméthoxylé [4]. Ceux-ci possèdent en méso un ou même deux des substituants suivants, dont on connaît, en général, les effets dans la série non substitué en benzo [5] [6] [7] [8] : méthyle, méthoxyle, phényle et α-pyridyle. L'influence des pyridyles étant inconnue dans la série simple, les dipyridyl-9,10 et phényl-9 pyridyl-10 anthracènes ont été préparés [9].



Voici quelques renseignements sur les particularités des préparations effectuées, ainsi que sur les constitutions et les plus saillantes des propriétés des corps étudiés.

1° Les dialcoxy-1,4 anthracènes, II*b*, II*c*, II*d*, ont été obtenus [3] à partir des dialcoxy-1,4 anthraquinones-9,10, IV*b*, IV*c*, IV*d* [1] [2] ; on procède à une hydrogénation par le borohydrure de sodium en dialcoxy-1,4 anthradiquinols, III*b*, III*c*, III*d*, puis à une réduction de ceux-ci par le trichlorure de titane. Cette méthode présente une grande analogie avec celle qu'on utilise pour préparer les anthracènes méso-disubstitués, l'hydrure alcalin remplaçant ici l'organo-métallique.

La réduction des diquinols, III*b*, III*c*, III*d*, en milieu acide, est sans doute accompagnée d'une déshydratation en anthrones corres-

---

(2) A. Étienne et G. Bichet, *Comptes rendus*, 1949, **228**, 1134 ; G. Bichet, *Ann. Chim.*, 1952, **7**, 234.

(3) A. Étienne et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 1955, **240**, 1233.

(4) Y. Lepage, *Comptes rendus*, 1958, **246**, 954.

(5) A. Willemart, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, **5**, 556.

(6) Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Comptes rendus*, 1936, **203**, 327 ; *Bull. Soc. Chim* [5], 1937, **4**, 1260.

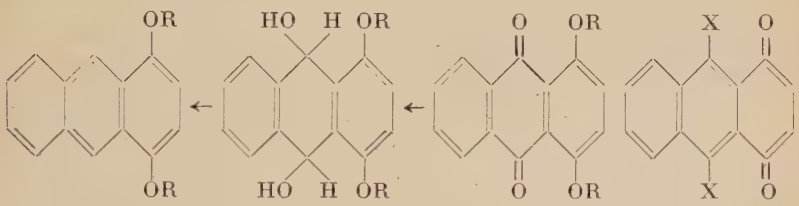
(7) Ch. Dufraisse et R. Priou, *Comptes rendus*, 1937, **204**, 127 ; *Bull. Soc. Chim.* [5], 1939, **6**, 1649.

(8) A. Willemart, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, **4**, 1447.

(9) A. Étienne et Y. Lepage, *Comptes rendus*, 1953, **236**, 1498.

pondantes, et on est contraint de procéder à des chromatographies. Pour cette raison, il est préférable de préparer le diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, par la méthode suivante.

Dans ce deuxième mode de préparation, on obtient tout d'abord l'anthraquinone-1,4, déjà décrite [10] [11], à partir de la quinizarone, IV*a*. Appliquée à cette dernière, la réduction au borohydrure donne le diquinol diphénolique, III*a*, non isolé, qui se déshydrate par acidification en anthraquinone-1,4, V*a* ; ce procédé est semblable à celui qui est utilisé pour la préparation de la diphényl-9,10 anthraquinone-1,4 V*b* [12] :



II { *a* *b* *c* *d* *e* — III { *a* *b* *c* *d* — IV { *a* *b* *c* *d* — V { *a* : X = H ; *b* : X = C_6H_5

a : R=H *b* : R=CH_3 *c* : R=C_2H_5 *d* : R=CH_2—C_6H_5 *e* : R=CO—CH_3

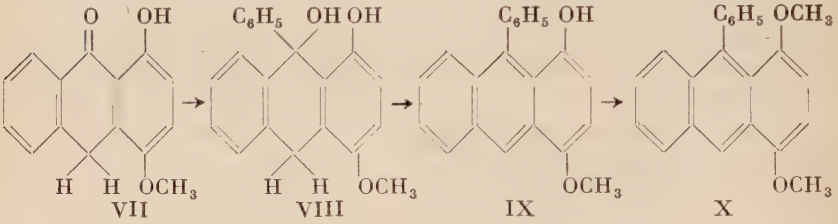
Le dihydroxy-1,4 anthracène, II*a* [13], résultant de la réduction de cette quinone, V*a*, est méthylé en diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, soit par le sulfate de méthyle et la potasse, soit par le méthanol en milieu acide; on peut aussi transformer le diester acétique, II*e*, corps connu [11], en diéther méthylique, II*b*, par le méthanol en présence d'acide.

2° Les dérivés monosubstitués en méso du diméthoxy-1,4 anthracène, qui ont été préparés, sont au nombre de trois : phénylé, X, méthoxylé, XI, méthylé, XIV. Ils sont produits à partir de l'acétoxy-1 hydroxy-4 anthrone, VI, ou de l'hydroxy-1 méthoxy-4 anthrone, VII, matières premières dont les structures ont été bien démontrées [14].

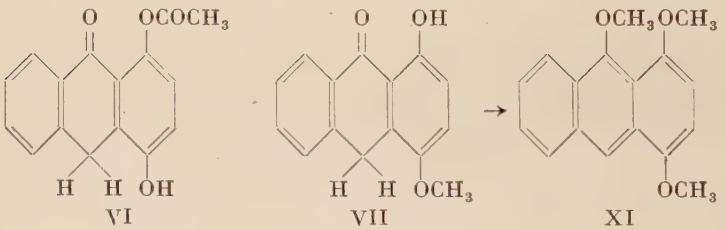
---

[10] H. Dienel, *Berichte*, 1906, **39**, 926.
[11] C. Haslinger, *Berichte*, 1906, **39**, 3537.
[12] Ch. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1947, **14**, 1037.
[13] D. B. Bruce et R. H. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2759.
[14] K. Zahn, *Berichte*, 1934, **67**, 2069.

— Le diméthoxy-1,4 phényl-9 anthracène, X, est obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur l'hydroxy-1 méthoxy-4 anthrone, VII. Le carbinol résultant, VIII, est déshydraté par l'acide chlorhydrique en hydroxy-1 méthoxy-4 phényl-9 anthracène, IX, dont on méthyle l'hydroxyle phénolique :



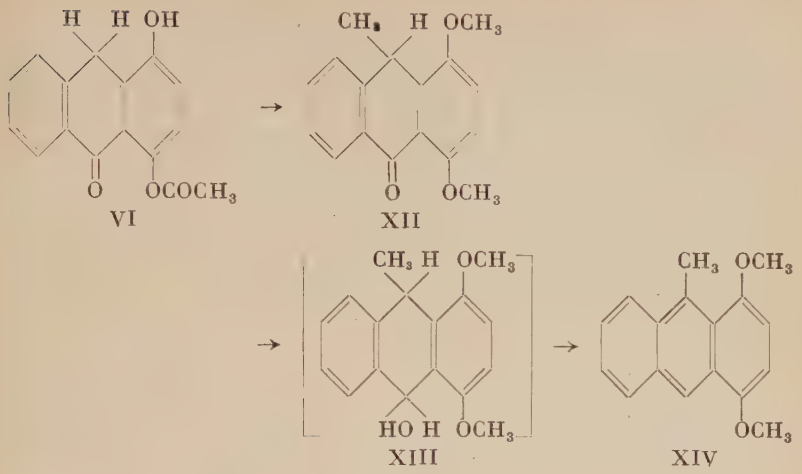
— Le triméthoxy-1,4,9 anthracène, XI, se forme à partir de l'hydroxy-1 méthoxy-4 anthrone, VII, par une double méthylation des hydroxyles en 1 et 9 (forme énolique de l'anthrone) à l'aide du sulfate de méthyle. On sait en effet que ce réactif provoque préférentiellement l'*o*-méthylation des anthrones [15] :



— Le diméthoxy-1,4 méthyl-9 anthracène, XIV, provient de la déshydratation acide du carbinol, XIII, qui n'a pas été isolé ; celui-ci résulte de l'hydrogénation par BH_4Na du carbonyle de la diméthoxy-1,4 méthyl-10 anthrone, XII. Celle-ci, de son côté, est obtenue par action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur l'acétoxy-1 hydroxy-4 anthrone, VI [14] : il y a, simultanément saponification de l'acétoxyle, monométhylation du méthylène en méso et méthylation de deux hydroxyles. Un autre procédé de préparation, entièrement différent, a été décrit [16] [17] depuis l'exécution de ces expériences :

---

[15] K. H. Meyer et H. Schlösser, *Liebigs Annalen*, 1920, **420**, 126.
[16] M. Gates et C. L. Dickinson, *J. Org. chem.*, 1957, **22**, 1398.
[17] Huang Yao-Tseng, Nee Da-Nan, Hsu Yuen-Yao, Fung Hui-Min, Tsung Hui-Chian, *Acta Chim. Sinica*, 1958, **24**, 62.

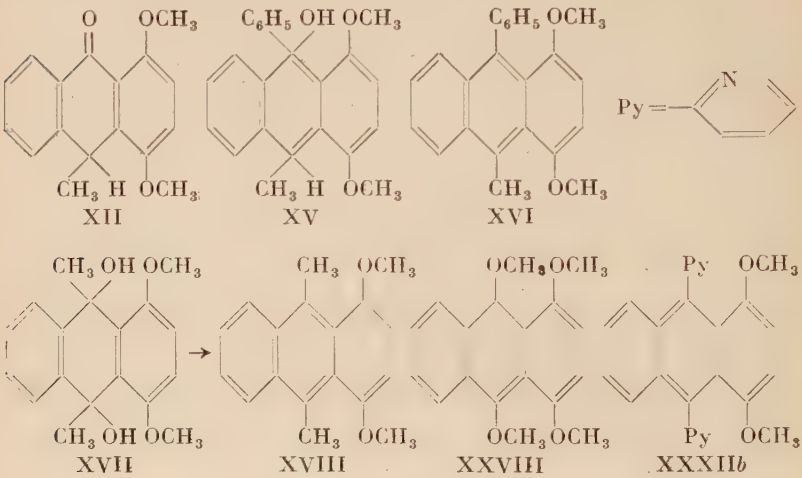


La méthyl-10 anthrone diméthoxylée-1,4, XII, est très difficilement énolisable ; seule une base très forte, l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (triton B) la dissout à l'ébullition avec coloration orangée. De plus, elle résiste à l'*o*-acétylation, tout comme à l'*o*-méthylation. Cette dernière réaction aurait permis d'atteindre le triméthoxy-1,4,9 méthyl-10 anthracène, corps dont la photooxydation entrait dans le cadre de cette étude. Deux actions conjuguées empêchent ces réactions à l'oxygène : un effet du méthyle en 10 et un effet des deux méthoxyles. Ces effets séparés ne sont pas suffisants, puisque la méthyl-10 anthrone *non méthoxylée* ([18]), d'une part, et la diméthoxy-1,4 anthrone *non méthylée* ([19]), de l'autre, peuvent être acétylées. Rappelons que l'hydroxy-1 méthoxy-4 anthrone, VII, est facilement méthylée à l'oxygène. Des anthrones dichlorées en benzo, présentant certaines analogies avec cette méthylanthrone, XII, ne subissent pas non plus l'acétylation à l'oxygène ([20]).

3° Les dérivés disubstitués en 9 et 10 du diméthoxy-1,4 anthracène ont été préparés à partir de la méthylanthrone précédente, XII, ou de la diméthoxy-1,4 anthraquinone. Ce sont : un composé dissymétrique, le corps phénylé en 9 et méthylé en 10, XVI, puis trois composés symétriques, les corps diméthylé en 9 et 10, XVIII, diméthoxylé en 9 et 10 (donc au total tétraméthoxylé), XXVIII, et, enfin di(α-pyridylé) en 9 et 10, XXXII*b*. On vient de voir qu'on n'a pu obtenir le corps méthoxylé en 9 et méthylé en 10.

([18]) E. de Barry Barnett et M. A. Matthews, *Berichte*, 1926, **59**, 767.
([19]) K. Zahn et H. Koch, *Berichte*, 1938, **71**, 172.
([20]) E. de Barry Barnett et J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, 1928, 566.

— Le diméthoxy-1,4 phényl-9 méthyl-10 anthracène, XVI, est formé par déshydratation en milieu acide du carbinol, XV, résultant de l'action du bromure de phénylmagnésium sur la diméthoxy-1,4 méthyl-10 anthrone, XII :



— Le diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XVIII, quoique connu ([21]), est assez pénible à obtenir. La méthode préconisée n'est pas facilement reproductible ; elle consiste à réduire, par un mélange réducteur spécial, le diquinol, XVII, provenant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthoxy-1,4 anthraquinone.

J'ai essayé sans succès de nombreux réducteurs : les uns neutres ou alcalins (alliage de Dewarda, couple zinc-cuivre, potasse amylique, sodium et alcool amylique, AlH_4Li) sont sans action ; les autres, acides, attaquent le diquinol, mais donnent des corps amorphes. Seule, la phénylhydrazine en milieu acétique, préconisée récemment ([22]), m'a permis d'obtenir le produit attendu, XVIII, avec un rendement acceptable (40 p. 100).

Deux autres méthodes de préparation du diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XVIII, ont été envisagées.

Pour la première, on sait que, dans la série non méthoxylée, l'iodure de méthylmagnésium transforme la méthyl-10 anthrone en diméthyl-9,10 dihydroanthranol, qui subit facilement en milieu acide une déshydratation transannulaire ([23]).

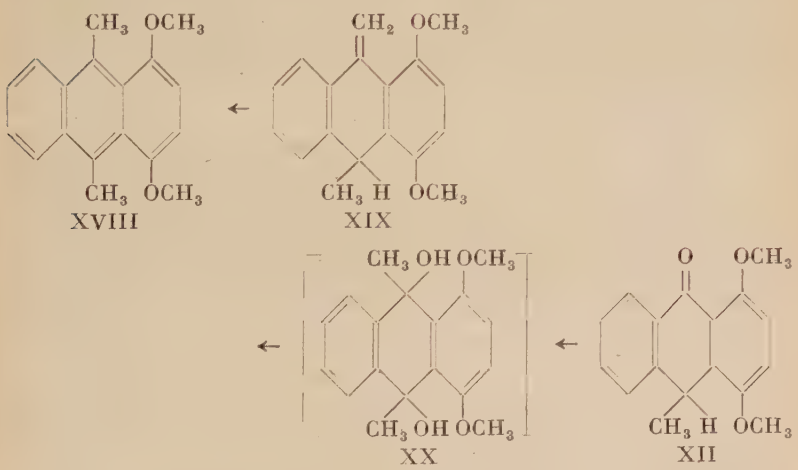
([21]) P. de Bruyn, *Comptes rendus*, 1949, **228**, 1809 ; *Comptes rendus*, 1950, **230**, 664.

([22]) K. J. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1956, 111.

([23]) E. de Barry Barnett et M. A. Matthews, *Berichte*, 1926, **59**, 1429.

Ce procédé, appliqué à la diméthoxy-1,4 méthyl-10 anthrone, XII, conduit à un carbinol, XX, qui n'a pas été isolé sous forme cristallisée. La déshydratation de ce dernier, XX, n'est pas transannulaire comme dans la série simple ; elle intéresse le méthyle en 9, voisin de l'hydroxyle, et conduit au diméthoxy-1,4 méthylène-9 méthyl-10 dihydro-9,10 anthracène, XIX. Il existe des exemples analogues. En particulier, le diméthyl-9,10 dihydroanthranol dichloré-1,3, subit la déshydratation méthylénique ([24]), alors que le méthyl-9 dihydroanthranol correspondant, également dichloré-1,3, subit une déshydratation transannulaire ([25]). Ces remarques semblent impliquer des effets analogues à ceux qui s'opposent à l'*o*-acétylation et à l'*o*-méthylation des anthrones correspondantes, notamment la diméthoxy-1,4 méthyl-10 anthrone, XII.

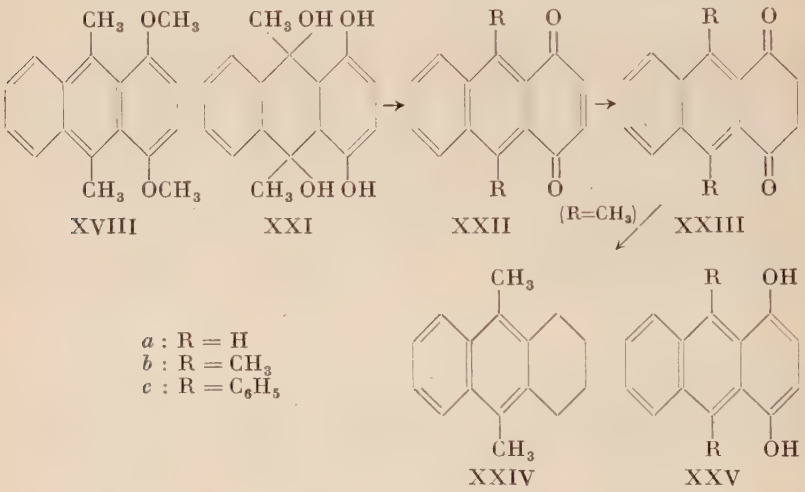
L'isomérisation du composé méthylénique, XIX, par migration prototropique transannulaire, avec formation de diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XVIII, n'a pu être effectuée avec les agents habituellement utilisés pour de telles isomérisations : les acides provoquent une résinification et les bases usuelles sont sans action. Il a fallu pour réussir employer encore l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (triton B) :



Enfin, le dernier procédé est analogue à celui que l'on a utilisé plus haut pour le diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, à partir de l'anthraquinone-1,4, XXII*a*. Pour cela, on a préparé tout d'abord la diméthyl-9,10

([24]) E. de Barry Barnett et J. W. Cook, *Berichte*, 1928, **61**, 314.
([25]) E. de Barry Barnett, J. W. Cook et M. A. Matthews, *Berichte*, 1926, **59**, 2863.

anthraquinone-1,4, XXII*b*, par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la quinizarone (dihydroxy-1,4 anthraquinone), puis déshydratation du tétrol obtenu, XXI, instable. Les procédés de réduction habituels (IH, $S_2O_4Na_2$ en milieu neutre ou alcalin) n'ont pas permis d'obtenir l'anthrahydroquinone correspondante, XXV*b*, ni par conséquent son diéther méthylique, XVIII. En effet, cette réduction a toujours conduit à la dicétone, XXIII*b*, isomère du diphénol attendu, XXV*b*. De plus, cette dicétone est accompagnée d'une substance à haut point de fusion, dont la structure n'a pas été élucidée :



Néanmoins, son spectre ultraviolet est très semblable à ceux des deux autres quinones voisines, l'anthraquinone-1,4, XXII*a*, et son

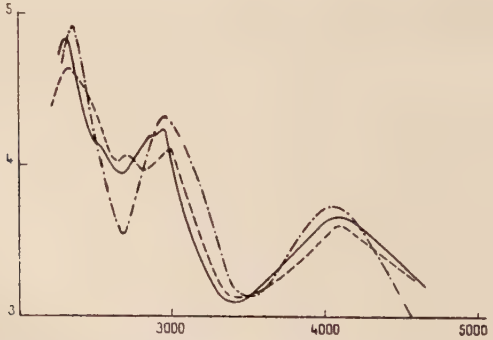
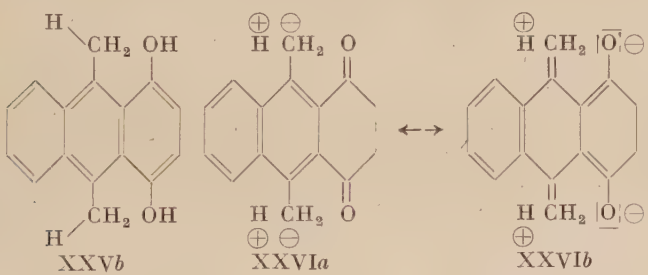


Fig. 1. — Spectre ultraviolet de l'anthraquinone-1,4, XXII*a* (-) et de ses dérivés diméthylé, XXII*b* (- -) et diphénylé, XXII*c* (-.-).

dérivé diphénylé en 9 et 10, XXII*c* (fig. 1), et à ceux d'autres anthraquinones-1,4 récemment décrites [26].

On a pu apporter une preuve chimique de la constitution de la diméthyl-9,10 anthraquinone-1,4, XXII*b*. En effet, la dicétone XXIII*b* a été hydrogénée par catalyse au platine palladié [28] ; cette méthode convient particulièrement bien aux fonctions cétones liées aux noyaux aromatiques, lesquelles sont transformées en méthylènes. On obtient ainsi le diméthyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène, XXIV, déjà connu [27], ce qui confirme l'opinion que les deux méthyles sont bien en position méso.

On pourrait s'étonner de ne pas obtenir le diphénol XXV*b*, qui n'est autre que la forme di(énolique) de la dicétone XXIII*b*, mais le cas n'est pas isolé, comme le montrent les exemples qui suivent. Le dihydroxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène, XXV*c*, s'isomérise facilement en dicétone XXIII*c*, plus stable, comme l'ont constaté Etienne et Bichet [2]. Il a été montré également [13] que le diol non phénylé correspondant, XXV*a*, se comportait de façon analogue par chauffage à 210°. Dans le cas du dérivé diméthylé, XXV*b*, la forme dicétonique XXIII*b* serait la seule stable dès la température ordinaire. On peut supposer que cette stabilisation de la forme dicétonique, XXIII*b*, est due à l'hyperconjugaison des deux méthyles, comme l'indiquent les formules XXVI*a* et XXVI*b* ; cet effet ne peut favoriser de la même manière la forme diphénolique, XXV*b* :



XXV*b* XXVI*a* XXVI*b*

— Le tétraméthoxy-1,4,9,10 anthracène, XXVIII, a été préparé par une double méthylation du dihydroxy-9,10 diméthoxy-1,4 anthracène, XXVII, F_{inst} : 194°-195°, provenant lui-même de l'hydrogénation par l'hydrosulfite de sodium, en présence de carbonate de sodium, de la diméthoxy-1,4 anthraquinone. L'anthrahydroquinone XXVII est

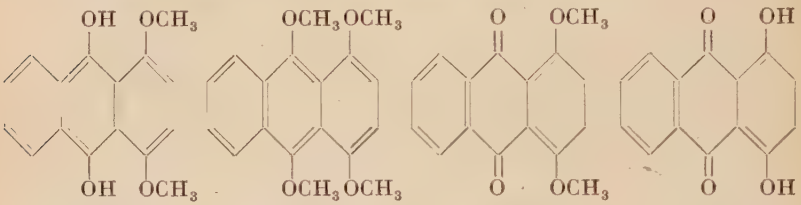
---

([26]) H. Muxfeldt et V. Koppe, *Berichte*, 1958, **91**, 838.

([27]) J. Rigaudy et Nguyen Kim-Cuong, *Comptes rendus*, 1959, **248**, 262.

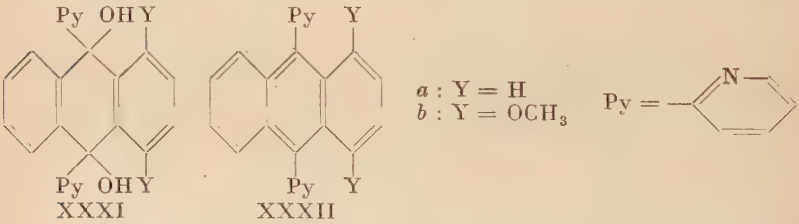
([28]) N. D. Zelinsky, K. Packendorff et L. Leder-Packendorff, *Berichte*, 1933, **66**, 872 ; D. L. Turner, B. K. Bhattacharyya, R. P. Graber et W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5654.

sans aucun doute identique au produit obtenu en milieu plus fortement alcalin par Zahn et Ochwat ([29]), bien que sa zone de fusion, 180°-186°, soit notablement plus basse que le point de fusion instantanée (bloc Maquenne) trouvé par nous. Ces auteurs lui attribuent la formule dihydro-2,3 dicétonique-9,10, XXIX, sans doute par analogie avec la formule XXX qu'ils admettent pour la leucoquinizarone ([29]) ([30]). La couleur, jaune, et l'intense fluorescence, bleu vert, du composé obtenu nous incitent à préférer la formule diphénolique, XXVII :

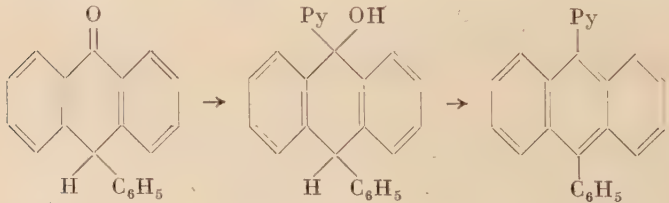


XXVII XXVIII XXIX XXX

– Le di(α-pyridyl)-9,10 anthracène, XXXII*a*, et son dérivé diméthoxylé en 1 et 4, XXXII*b*, ont été obtenus par action de l'α-pyridyllithium ([31]) sur les anthraquinones correspondantes. Les diquinols, XXXI*a* et XXXI*b*, qui en résultent sont réduits par l'iodure de potassium et l'acide acétique :



XXXI XXXII



XXXIII XXXIV XXXV

Les dipyridylanthracènes, XXXII*a* et XXXII*b*, sont solubles dans l'eau acidulée (*p*H 3), contrairement aux autres dérivés anthracéniques y compris le corps monopyridylé ci-dessous.

([29]) K. Zahn et Ochwat, *Liebigs Annalen*, 1928, **462**, 72.
([30]) M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1441.
([31]) J. P. Wibaut, A. P. de Jonge, H. van der Voort et Ph. H. L. Otto, *Rec. trav. chim.*, 1951, **70**, 1054.

L'α-pyridyl-9 phényl-10 anthracène, XXXV, provient de la condensation de l'α-pyridyllithium avec la phényl-10 anthrone XXXIII ([32]), puis déshydratation du carbinol, XXXIV, ainsi obtenu.

Partie expérimentale.

Dialcoxy-1,4 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracènes, III*b*, III*c*, III*d*. — 1 g de dialcoxy-1,4 anthraquinone, IV*b*, IV*c* ([1]) ([2]), finement broyée, est mis en suspension dans 30 cm³ de méthanol (500 cm³ pour la dibenzyloxy-1,4 anthraquinone, IV*d*). On ajoute par petites portions, en 1 heure environ, 1 g de BH_4Na ; la solution est très peu colorée. Après addition d'eau et extraction à l'éther, on concentre sous vide à température ordinaire. Le produit incolore obtenu est recristallisé dans le benzène (Rdt : 60-70 p. 100) :

Diquinols	Finst	Analyse Calc.	Analyse Tr.
Diméthoxylé, III*b* $C_{16}H_{16}O_4$	152°-153°	C, 70,57 H, 5,92	70,54 5,90
Diéthoxylé, III*c* $C_{18}H_{20}O_4$.	165°-166°	C, 71,98 H, 6,71	71,94 6,71
Dibenzyloxylé, III*d* $C_{28}H_{24}O_4$.	148°-149°	C, 79,22 H, 5,70	79,16 5,64

Le point de fusion de III*b* indiqué antérieurement ([3]) est erroné.

Dialcoxy-1,4 anthracènes, II*b*, II*c*, II*d*. — On dissout 1 g de diquinol, III*b*, III*c*, III*d*, dans 40 cm³ de méthanol et ajoute peu à peu 15 cm³ de $TiCl_3$ à 15 p. 100 en solution chlorhydrique, dilué par son volume de méthanol. Les cristaux formés sont essorés et lavés ; on dissout dans un mélange 4 : 1 de benzène et de cyclohexane et chromatographie sur alumine. L'élution par le même mélange donne une fraction fluorescente qui est concentrée. Rdt : 60 p. 100. Cristaux jaune pâle (cyclohexane) ; solutions douées d'une fluorescence bleue :

	Finst	Analyse Calc.	Analyse Tr.
Diméthoxy-1,4 anthracène, II*b* $C_{16}H_{14}O_2$.	136°-137°	C, 80,64 H, 5,92	80,93 5,66
Diéthoxy-1,4 anthracène, II*c* $C_{18}H_{18}O_2$. .	97°-98°	C, 81,17 H, 6,81	81,13 6,78
Dibenzyloxy-1,4 anthracène, II*d* $C_{28}H_{22}O_2$.	149°-150°	C, 86,12 H, 5,68.	85,94 5,76

([32]) A. Baeyer, *Liebigs Annalen*, 1880, **202**, 58.

Anthraquinone-1,4, V*a*, $C_{14}H_8O_2$. — A une suspension de 5 g de quinizarone (*), IV*a*, dans 500 cm³ de méthanol, on ajoute en 1 heure, par petites portions, 5 g de BH_4Na. On laisse reposer 2 heures. La solution obtenue, contenant le tétrol III*a*, est versée dans 500 cm³ d'eau acidifié par 30 cm³ d'acide acétique. La quinone produite par déshydratation est essorée. Rdt : 75 p. 100. Aiguilles orangées (acide acétique, benzène ou acétate d'éthyle), F_{inst} : 225° [F : 218° ([58])] ; sublimable.

Diacétoxy-1,4 anthracène, II*e*, $C_{18}H_{14}O_4$. — La technique de Haslinger ([11]) est utilisée. On chauffe pendant 3 heures au reflux 0,5 g de quinone-1,4, V*a*, 2 g de poudre de zinc et 20 cm³ d'anhydride acétique. Après filtration et addition d'eau, le corps obtenu est recristallisé dans le benzène. Rdt : 60 p. 100. Cristaux incolores, F_{inst} : 171° [F : 169° ([11])]. Solutions fluorescentes en bleu.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,46 ; H, 4,80. — Tr. : C, 73,30 ; H, 4,85.

Diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, $C_{16}H_{14}O_2$. — Par le sulfate de méthyle : 50 mg d'anthraquinone-1,4, V*a*, 5 cm³ d'éthanol à 60 p. 100 et 0,3 g de $S_2O_4Na_2$ sont agités pendant 2 heures. Puis on ajoute 2 cm³ de potasse concentrée et 1 cm³ de sulfate de méthyle ; on renouvelle quatre ou cinq fois. On agite 5 heures. Après extraction à l'éther et lavage à l'eau, on concentre à sec, dissout dans un mélange 1 : 1 de benzène et de cyclohexane et chromatographie sur alumine. Rdt : 60 p. 100.

Par le méthanol : 100 mg d'anthraquinone-1,4, V*a*, 5 cm³ d'éther, 0,3 g de $S_2O_4Na_2$ et 10 cm³ d'eau sont agités pendant 4 heures ; la solution fluorescente obtenue est décantée et lavée rapidement ; on ajoute 3 cm³ de méthanol contenant 0,5 cm³ de ClH concentré. On chauffe pour distiller l'éther et fait bouillir pendant 5 minutes. Après extraction et évaporation à sec, le résidu est dissous dans 15 cm³ d'un mélange 1 : 1 de benzène et de cyclohexane ; on chromatographie sur alumine. Rdt : 50 p. 100.

A partir du diacétoxy-1,4 anthracène, II*e*. — On chauffe à l'ébullition pendant 5 minutes un mélange de 50 mg de diester II*e* et de 3 cm³ de méthanol additionné de 0,5 cm³ de ClH concentré. Le diméthoxy-1,4 anthracène cristallise. Rdt : 70 p. 100.

Spectre ultraviolet : Solution éthanolique : $1,5 . 10^{-4}$ molaire ; λ_{max} (log ε_{max}) : 2 400 Å (4,92) ; 2 600 (4,64) ; [3 430 (3,46)] ; 3 620 (3,71) ; 3 820 (3,65).

(*) La quinizarone utilisée pour ce travail nous a été gracieusement procurée par les Établissements Francolor, à qui nous adressons tous nos remerciements.

([58]) I. J. Pisovschi, *Berichte*, 1098, **41**, 1434.

Acétoxy-1 hydroxy-4 anthrone, VI, $C_{16}H_{12}O_4$. — La technique de Zahn ([14]) a donné une réaction incomplète ; elle a été légèrement modifiée. On dissout à l'ébullition 10 g de diacétoxy-1,4 anthraquinone, IV*e* ([14]) dans 250 cm³ d'acide acétique, ajoute 100 cm³ d'eau et redissout par chauffage. On maintient la température à 110°, en ajoutant par petites portions, et assez rapidement, 30 g de $S_2O_4Na_2$. L'anthrone cristallise par refroidissement ; elle est lavée à l'eau bouillante et à l'éther. Rdt : 60 p. 100. F_{inst} : 235° [F : 208° ([14])].

Dihydroxy-1,9 méthoxy-4 phényl-9 dihydro-9-10 anthracène, VIII, $C_{21}H_{18}O_3$. — Au magnésien obtenu à partir de 10 g de bromobenzène et 4 g de Mg, dans 60 cm³ d'éther, on ajoute goutte à goutte une solution de 3,5 g d'hydroxy-1 méthoxy-4 anthrone, VII ([14]) dans 120 cm³ de benzène. Après hydrolyse sur glace et $ClNH_4$, on extrait à l'acétate d'éthyle. On recristallise dans l'acétate d'éthyle en présence de noir CECA 2S. Rdt : 50 p. 100. Cristaux incolores, F_{inst} : 207°-208°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,22 ; H, 5,70 ; H mob., 0,63. — Tr. : C, 79,57 ; H, 5,75 ; H mob., 0,61.

Ce carbinol donne par fusion en présence d'air, ou par chauffage avec du nitrobenzène, un composé violet bien cristallisé dont l'étude est en cours.

Hydroxy-1 méthoxy-4 phényl-9 anthracène, IX, $C_{21}H_{16}O_2$. — A une solution de 0,15 g de carbinol VIII, dans 10 cm³ de méthanol, on ajoute 1 cm³ de ClH et 3 cm³ de méthanol. On ne laisse en contact que pendant 5 minutes, le composé attendu étant peu stable en solution à l'air ; on dilue par 5 cm³ d'eau pour parfaire la cristallisation. On sublime sous 0,3 mm de Hg à 180° ; rdt : 90 p. 100. Prismes jaunes, F_{inst} : 187°-188°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,98 ; H, 5,37 ; H mob., 0,335. — Tr. : C, 84,01 ; H, 5,39 ; H mob., 0,34.

A l'air, cet anthrol s'autoxyde en solution, ou par chauffage, en donnant le même composé violet que le carbinol précédent.

Acétoxy-1 méthoxy-4 phényl-9 anthracène, $C_{23}H_{18}O_3$. — On chauffe à l'ébullition pendant quelques secondes 2 cm³ de pyridine et 4 cm³ d'anhydride acétique contenant 100 mg d'anthrol, IX. L'ester cristallise ; rdt : supérieur à 80 p. 100. Prismes jaune très pâle (acide acétique) ; F_{inst} : 208°-209°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,68 ; H, 5,30. — Tr. : C, 80,4 ; H, 5,4.

Diméthoxy-1,4 phényl-9 anthracène, X, $C_{22}H_{18}O_2$. — On agite pendant 4 heures, 1,8 g d'anthrol IX, 3 g de potasse pulvérisée et 10 cm³ de sulfate de méthyle. On hydrolyse le sulfate de méthyle qui n'a pas réagi en versant dans 20 cm³ de soude concentrée et 100 cm³ de glace, et en agitant. On essore, lave à l'eau puis au méthanol et recristallise dans l'acétone ; rdt : 56 p. 100. Prismes jaunes, F_{inst} : 158°-159°. Sublimable à 150° sous vide ; solutions fluorescentes en bleu-vert.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,05 ; H, 5,77. — Tr. : C, 84,12 ; H, 5,80.

Triméthoxy-1,4,9 anthracène, XI, $C_{17}H_{16}O_3$. — On applique à l'hydroxy-1 méthoxy-4 anthrone, VII [14] la technique de méthylation ci-dessus. Rdt : 75 p. 100. Aiguilles jaunes (méthanol), F_{inst} : 123°-124°. Solutions fluorescentes en bleu.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,1 ; H, 6,01. — Tr. : C, 75,95 ; H, 6,02.

Diméthoxy-1,4 méthyl-10 anthrone, XII, $C_{17}H_{16}O_3$. — On agite pendant 60 heures environ un mélange de 5 g d'acétoxy-1 hydroxy-4 anthrone, VI, 5 g de potasse pulvérisée et 30 cm³ d'iodure de méthyle. On verse sur de la glace acidifiée par de l'acide acétique et extrait à l'éther. Rdt : 30 p. 100. Prismes incolores (méthanol), F_{inst} : 140°-141° [F : 138°-139° [16]].

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,1 ; H, 6,01. — Tr. : C, 76,03 ; H, 6,03.

Diméthoxy-1,4 méthyl-9 anthracène, XIV, $C_{17}H_{16}O_2$. — On chauffe au reflux, pendant 3 heures, 1 g d'anthrone, XII, 70 cm³ de méthanol et 3 g de BH_4Na. Après addition d'eau et extraction à l'éther, on concentre sous vide sans chauffer. Le carbinol attendu, XIII, se présente sous forme d'huile ; on le déshydrate par dissolution dans 20 cm³ de méthanol et 5 cm³ de ClH pur, dilué par 5 cm³ de méthanol. Rdt : 80 p. 100. Prismes jaune pâle (méthanol), F_{inst} : 109°-110°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,92 ; H, 6,39. — Tr. : C, 80,54 ; H, 6,39.

Diméthoxy-1,4 hydroxy-9 phényl-9 méthyl-10 dihydro-9,10 anthracène, XV, $C_{23}H_{22}O_3$. — Au magnésien préparé à partir de 2 g de bromo-benzène et de 0,7 g de Mg, on ajoute goutte à goutte une solution de 180 mg de diméthoxy-1,4 méthyl-10 anthrone, XII, dans 6 cm³ de benzène anhydre et laisse reposer pendant 2 heures. Après hydrolyse par la glace et $ClNH_4$, on extrait au benzène. Rdt : 80 p. 100. Prismes incolores (acétone, cyclohexane), F_{inst} : 181°-182°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,74 ; H, 6,4. — Tr. : C, 79,82 ; H, 6,38.

Diméthoxy-1,4 phényl-9 méthyl-10 anthracène, XVI, $C_{23}H_{20}O_2$. — A une suspension de 180 mg de carbinol XV dans 8 cm³ de méthanol, on ajoute 5 gouttes de ClH concentré. Prismes jaune pâle (acétone), F_{inst} : 120°-121°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,12 ; H, 6,14. — Tr. : C, 84,22 ; H, 6,12.

Spectre ultraviolet : Solution éthanolique : 13,44.10⁻⁵ molaire ; λ_{max} (log ε_{max}) : 2 450 Å (4,75) ; 2 690 (4,62) ; (3 600) (3,59) ; 3 760 (3,86) ; 4 030 (3,82).

Diméthoxy-1,4 dihydroxy-9,10 diméthyl-9,10 dihydro-9,10 anthracène, XVII, $C_{18}H_{20}O_4$ [21]. — A une solution d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 10 g d'iodure de méthyle et de 2,5 g de Mg dans 60 cm³ d'éther, on ajoute goutte à goutte une solution de 2 g de diméthoxy-1,4 anthraquinone, IV*b* [1] dans 150 cm³ d'un mélange 1 : 2 de toluène et de benzène ; puis on chauffe au reflux pendant 30 minutes et laisse reposer 2 heures. Après hydrolyse par $ClNH_4$ et la glace, on concentre à faible volume. Rdt : 60 p. 100. Aiguilles incolores (benzène), F_{inst} : 199°-200°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,98 ; H, 6,71. — Tr. : 71,96 ; H, 6,68.

Les acides transforment ce diquinol en produits amorphes.

Diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XVIII, $C_{18}H_{18}O_2$ [21]. — On chauffe, pendant 4 heures, à 70°-80°, 0,1 g de diquinol XVII, dissous dans un mélange de 9 cm³ d'acide acétique et de 2 cm³ de phénylhydrazine. On ajoute de l'eau, extrait à l'éther, lave à l'acide chlorhydrique N, puis au bicarbonate et à l'eau. Après évaporation à sec, on dissout dans un mélange 4 : 1 de cyclohexane et de trichloréthylène. On chromatographie sur alumine et élue par le cyclohexane la bande fluorescente formée. Rdt : 40 p. 100. Prismes jaune pâle (méthanol), F_{inst} : 78°-79° [F : 79° [21]].

Diméthoxy-1,4 méthylène-10 méthyl-9 dihydro-9,10 anthracène, XIX, $C_{18}H_{18}O_2$. — A une solution d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 2 cm³ d'iodure de méthyle et 0,8 g de Mg dans 10 cm³ d'éther, on ajoute une solution de 0,5 g de diméthoxy-1,4 méthyl-10 anthrone, XII, dans 8 cm³ de benzène. Après un repos de 2 heures, on hydrolyse en présence de $ClNH_4$. On obtient le carbinol XX sous forme d'huile ; on dissout dans quelques centimètres cubes de ClH dilué par son volume de méthanol. Rdt : 70 p. 100. Prismes incolores (méthanol), F_{inst} : 118°-119°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,17 ; H, 6,81. — Tr. : C, 81,30 ; H, 6,82.

Spectre ultraviolet : Solution éthanolique 4,5.10⁻⁴ molaire ; λ_{max} (log ε_{max}) : 2 350 Å (4,33) ; 3 125 (3,61).

L'isomérisation de ce composé méthylénique XIX a été réalisée en chauffant quelques milligrammes de produit dans 1 ou 2 cm^3 de triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium), pendant 5 minutes à l'ébullition. Une intense fluorescence apparaît. Le corps obtenu par addition d'eau et extraction à l'éther est identique au diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XVIII (pas de dépression en mélange).

Diméthyl-9,10 anthraquinone-1,4, XXII*b*, $C_{16}H_{12}O_2$. — A 5 cm^3 d'une solution toluénique d'iodure de méthylmagnésium préparé à partir de 3 cm^3 d'iodure de méthyle et de 0,8 g de Mg, on ajoute 0,2 g de quinizarone dissoute dans 100 cm^3 de toluène, et chauffe 2 heures à 90° ; le mélange initialement violacé devient beige. On hydrolyse sur la glace en présence d'acide acétique. On obtient après concentration sous vide à température ordinaire 110 mg de tétrol, XXI, cristaux incolores. L'analyse de ce dernier ne correspond pas à la formule $C_{16}H_{16}O_4$, sans doute par suite d'une solvatation ; l'élimination des solvants ne peut s'effectuer par chauffage, car il y a transformation en quinone XXII*b*. La déshydratation du tétrol XXI en quinone XXII*b* s'effectue par une ébullition dans l'acide acétique pendant quelques secondes. Rdt : 90 p. 100. Prismes jaune pâle (acétone ou acide acétique), F_{inst} : 194°-195°. Sublimable.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,34 ; H, 5,12. — Tr. : C, 81,32 ; H, 5,20.

Diméthyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracènedione-1,4, XXIII*b*, $C_{16}H_{14}O_2$. — On agite, pendant 8 jours, 0,1 g de quinone XXII*b*, 10 cm^3 de benzène, 15 cm^3 de IH fumant, décoloré par un peu de PO_2H_3. On extrait au benzène. Le composé attendu est souillé d'un sous-produit à haut point de fusion ; on sépare la dicétone XXIII*b* par sublimation à 175° sous 0,3 mm de Hg. Rdt : 47 p. 100. Prismes jaune très pâle (acétate d'éthyle), F_{inst} : 181°-182°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,64 ; H, 5,92. — Tr. : C, 80,7 ; H, 5,9.

Diméthyl-9,10 tétrahydro-1,2,3,4 anthracène, XXIV, $C_{16}H_{18}$. — On sature d'hydrogène 14 mg de platine Adams, en suspension dans 10 cm^3 d'acétate d'éthyle. Puis une nacelle, contenant 13 mg de dicétone XXIII*b* et une goutte de solution à 10 p. 100 de Cl_2Pd, primitivement placée au-dessus du niveau du liquide, est introduite dans celui-ci. On provoque le brassage à l'aide d'un agitateur magnétique. Dès que l'absorption de 4 mol d'hydrogène est terminée, on filtre et évapore à sec ; on recristallise dans le méthanol. F_{inst} : 109°-110°. L'hydrocarbure a été identifié avec un échantillon authentique ([27]).

Tétraméthoxy-1,4,9,10 anthracène, XXVIII, $C_{18}H_{18}O_4$. — On porte au reflux pendant 5 minutes, 1 g de diméthoxy-1,4 anthraquinone, IV*b* (1), 20 cm³ de dioxane, 20 cm³ d'eau, 3 g de $S_2O_4Na_2$ et 3 g de CO_3Na_2. On filtre et lave à l'eau. Les cristaux jaune pâle (F_{inst} : 194°-195°) de diméthoxy-1,4 anthrahydroquinone, XXVII, sont agités pendant quelques heures en récipient ouvert avec 3 g de potasse pulvérisée et 5 cm³ de sulfate de méthyle. La solution initialement verte vire au jaune. On verse alors sur glace contenant 10 cm³ de soude concentrée et on agite jusqu'à hydrolyse complète du sulfate de méthyle ; rdt : 65 p. 100. Aiguilles jaune orangé (méthanol), F_{inst} : 147°-148° ; solutions fluorescentes en bleu.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 72,46 ; H, 6,08. — Tr. : C, 72,36 ; H, 6,28.

Condensation de l'α-pyridyllithium avec les anthraquinones et la phényl-10 anthrone, XXXIII. — On utilise la technique décrite (31) pour la préparation de l'α-pyridyllithium. On introduit goutte à goutte, en atmosphère d'azote, 4 g de chlorure de *n*-butyle sur 1 g de lithium en présence de 15 cm³ d'éther. On laisse reposer 15 minutes, puis on enlève l'excès de lithium à la pince. On refroidit par un mélange de neige carbonique et d'éther. La température du mélange réactionnel est de — 70°. On laisse couler lentement 9,5 g d'α-bromopyridine (52), diluée par 20 cm³ de toluène. On laisse reposer 10 minutes. 1,5 g d'anthraquinone, ou de phényl-10 anthrone, finement pulvérisée, est introduit par petites portions. On laisse la température remonter lentement à 0° (en plusieurs heures). On hydrolyse sur glace et $ClNH_4$, puis essore. Les composés dipyridylés, XXXII*a* et XXXII*b*, peuvent être purifiés par dissolution dans ClH N et précipitation par l'ammoniaque. Cristaux incolores ; rdt : 60 p. 100.

Composés α-pyridylés		F_{inst}		Calc.	Tr.
Diquinol simple, XXXI*a*.	$C_{24}H_{18}O_2N_2$	340°-341° (pyridine aqueuse)	C	78,66	79,15
			H	4,95	5,33
			N	7,64	7,65
Diquinol-diméthoxylé-1,4, XXXI*b*.	$C_{26}H_{22}O_4N_2$	329°-330° (acétone)	C	73,19	72,95
			H	5,20	5,45
			N	6,57	6,53
Dihydroanthranol, XXXIV.	$C_{25}H_{19}ON$	245°-246° (acétone)	C	85,92	85,53
			H	5,48	5,57
			N.	4,01	4,27

(52) C. F. H. Allen et J. R. Thirtle, *Organic Syntheses*, **3**, 136.

Di(α-pyridyl-9,10 anthracène, XXXII*a*, $C_{24}H_{16}N_2$, **et diméthoxy-1,4 di(α-pyridyl)-9,10 anthracène,** XXXII*b*, $C_{26}H_{20}N_2$. — On porte au reflux pendant 1 heure (XXXI*a*) ou 5 heures (XXXI*b*) 15 cm³ d'acide acétique contenant 1 g de diquinol, 1 g de IK et 2 g de PO_2H_2Na. On précipite par l'ammoniaque ; rdt : 70 p. 100.

Di(α-pyridyl)-9,10 anthracènes	F inst		Calc.	Tr.
Simple, XXXII*a*, jaune très pâle.	292°-293° (benzène)	C H N	86,7 4,85 8,42	86,82 4,85 8,64
Diméthoxylé-1,4, XXXII*b*, jaune vert.	213°-214° (acétone)	C H N	79,56 5,11 7,14	79,57 5,33 7,22

Ces deux composés sont solubles en solution acide (*p*H 3).

Spectres ultraviolets : Di(α-pyridyl)-9,10 anthracène, XXXII*a* ; solution éthanolique $1{,}52.10^{-4}$ molaire ; λ_{max} (log ε_{max}) : 2 550 Å (5,04) ; 3 350 (3,60) ; 3 520 (3,90) ; 3 680 (4,06) ; 3 880 (4,04).

Dérivé diméthoxylé, XXXII*b* ; solution éthanolique $1{,}68.10^{-4}$ molaire ; λ_{max} (log ε_{max}) : 2 450 Å (4,87) ; 2 650 (4,56) ; 3 560 (3,52) ; 3 740 (3,82) ; 4 080 (3,83).

Phényl-9 (α-pyridyl)-10 anthracène, XXXV, $C_{25}H_{17}N$. — On porte au reflux pendant 3 heures un mélange de 20 cm³ d'acide acétique, 6 cm³ de ClH concentré et 0,9 g de carbinol XXXIV. On précipite par addition d'eau. Rdt : 66 p. 100. Prismes jaune très pâle (acétone ou cyclohexane) dimorphe, F_{inst} : 231°, puis resolidification et seconde fusion à 237°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 90,60 ; H, 5,17 ; N, 4,22. — Tr. : C, 90,42 ; H, 4,7 ; N, 4,52.

Ce corps est insoluble en solution acide (*p*H 3).

Spectre ultraviolet : Solution éthanolique $1{,}87.10^{-4}$ molaire ; λ_{max} (log ε_{max}) : 2 700 Å (4,05) ; 3 375 (3,58) ; 3 540 (3,92) ; 3 705 (4,124) ; 3 910 (4,10).

Dérivés caractéristiques des anthracènes pyridylés, XXXII*a*, XXXII*b* et XXXV. — Les chlorhydrates sont obtenus par dissolution des composés XXXII*a*, XXXII*b* et XXXV, et barbotage de ClH.

Les iodométhylates se forment par dissolution des mêmes corps dans l'iodure de méthyle.

Les picrates sont préparés en dissolvant les produits XXXIIb et XXXV dans l'éthanol bouillant et addition d'une solution chaude saturée d'acide picrique dans l'éthanol. Le di(α-pyridyl)-9,10 anthracène, XXXIIa, trop peu soluble dans l'éthanol, est dissous dans ClH N; on ajoute alors une solution aqueuse d'acide picrique.

Di(α-pyridyl)-9,10 anthracène, XXXIIa.	Finst		Calc.	Tr.
Dichlorhydrate, $C_{24}H_{18}N_2Cl_2$.	275°-276° (éthanol)	Cl	17,2	17,4
Dipicrate, $C_{36}H_{22}O_{14}N_8$.	252°-253° (dioxane)	C H N	54,68 2,80 14,10	54,62 3,30 14,14
Monoiodométhylate, $C_{25}H_{19}N_2I$.	321°-322°	N	5,9	5,96

Phényl-9(α-pyridyl)-10 anthracène, XXXV.	Finst (déc.)		Calc.	Tr.
Chlorhydrate, $C_{25}H_{18}NCl$.	224°-225	Cl	9,64	9,56
Picrate, $C_{31}H_{20}O_7N_4$ prismes orangés.	222°-223° (éthanol)	C H N	66,42 3,59 9,99	66,51 3,67 9,80
Iodométhylate, $C_{26}H_{20}NI$.	341°-342° (éthanol)	C H N	65,96 4,28 2,95	66,11 4,13 2,93

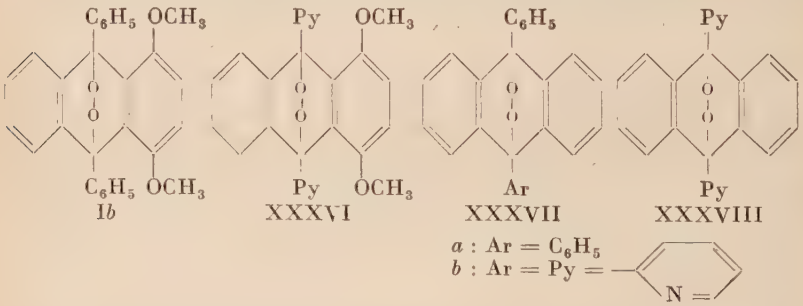
Diméthoxy-1,4 di(α-pyridyl)-9,10 anthracène, XXXIIb.	Finst (déc.)		Calc.	Tr.
Dichlorhydrate, $C_{26}H_{22}O_2N_2Cl_2$.	213°-214°	Cl	15,05	15,14
Dipicrate, $C_{38}H_{26}O_{16}N_8$, aiguilles rouille.	235°-236° (éthanol)	C H N	53,65 3,08 13,17	53,67 3,40 13,23
Diodométhylate, $C_{28}H_{26}O_2N_2I_2$, prismes jaunes.	335°-336° (éthanol)	C H N	49,72 3,87 4,14	49,85 3,90 4,33

CHAPITRE II

Les recherches de Ch. Dufraisse et de ses collaborateurs concernant l'influence de la nature et de la position des substituants sur la labilité de la liaison C — O des photooxydes anthracéniques ont abouti aux résultats que l'on connaît [33] [34].

La dissociation rapide de ces photooxydes a lieu en général entre 120° et 180°, avec restitution de l'oxygène peroxydique en des proportions très variables. On sait que la présence de deux alcoxyles en 1 et 4 a un effet très marqué [1] [2]. Alors que le photooxyde de diphényl-9,10 anthracène, XXXVII*a*, doit atteindre la température de l'ordre de 180° pour manifester une dissociation appréciable [35] [36], le photooxyde de diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène, I*b*, se dissocie lentement dès la température ambiante et rapidement à 80° [1].

L'objet de ce travail a été de déterminer l'influence des alcoxyles en 1 et 4, en particulier les méthoxyles, sur des photooxydes portant en méso soit deux hydrogènes, soit un ou deux substituants :



I*b* XXXVI XXXVII XXXVIII

a : Ar = C_6H_5
b : Ar = Py =

Ces photooxydes diméthoxylés en 1 et 4 ont été obtenus par irradiation en solution dans l'éther ; en effet le sulfure de carbone, généralement utilisé pour la photooxydation, est ici à prohiber, car il provoque une importante résinification [1] [2].

1) **Photooxydes instables, à dissociation lente.** — Cette étude a commencé par l'examen d'un photooxyde voisin de celui du diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène, I*b*, celui du composé di(α-pyridylé)-9,10, avec deux méthoxyles en 1 et 4, XXXVI. Ce photooxyde se dissocie rapidement dès la température de 90° ; de plus, le rendement en oxygène régénéré atteint 93 p. 100. Il se comporte donc d'une

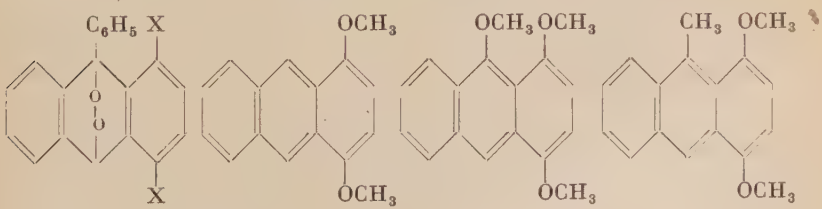
[33] Ch. Dufraisse, *Experientia*, Supplementum II, 1955, 27.
[34] A. Étienne, *in* V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, 1949, **17**, 1312.
[35] Ch. Dufraisse et A. Étienne, *Comptes rendus*, 1935, **201**, 280.
[36] Ch. Dufraisse et J. Le Bras, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, **4**, 349.

manière tout à fait comparable à celle du photooxyde mésodiphénylé correspondant, *Ib*. De même, le photooxyde du corps di(α-pyridylé) simple, sans méthoxyle, XXXVIII, provenant de l'irradiation du di(α-pyridyl)-9,10 anthracène en solution sulfocarbonique, a un comportement voisin de celui du photooxyde du diphényl-9,10 anthracène, XXXVII*a* ([35]) ([36]) ; il se dissocie par chauffage à une température très proche, 170°, mais il ne fournit que 47 p. 100 de son oxygène, au lieu de 95 p. 100. La présence d'un seul pyridyle au lieu de deux, cas du photooxyde d'(α-pyridyl)-9 phényl-10 anthracène, XXXVII*b*, ne change pas la température de dissociation, 170°, mais relève à 84 p. 100 le taux de l'oxygène.

On peut noter que l'effet des deux méthoxyles est voisin en série diphénylée et en série dipyridylée ; pour cette dernière l'abaissement de la température de dissociation provoque, en outre, une augmentation du rendement en oxygène.

Les composés dipyridylés jouissent d'une propriété, assez rare en série anthracénique, celle de donner des sels solubles dans l'eau. A cette occasion, on a donc fait, dans ce solvant, une brève étude photochimique du dichlorhydrate de di(α-pyridyl)-9,10 anthracène. Ce sel, en solution aqueuse ou éthanolique, résiste à l'action de la lumière. Cependant, le dichlorhydrate du photooxyde de di(α-pyridyl)-9,10 anthracène a pu être préparé par barbotage de ClH dans une solution benzénique de photooxyde dipyridylé, XXXVIII. Ce dichlorhydrate est stable en solution aqueuse à température ordinaire ; neutralisé aussitôt après sa mise en solution, il libère le photooxyde initial pratiquement inchangé.

Les propriétés des photooxydes diméthoxylés-1.4 diarylés en 9 et 10 incitaient à poursuivre cette étude par celle d'un photooxyde monoarylé, le monophénylé en 9, XXXIX*b*. Celui-ci a un comportement très proche des composés diarylés, *Ib* et XXXVI. Il se dissocie rapidement si on le chauffe à 45° seulement, en libérant 77 p. 100 de son oxygène. Il est donc notablement moins stable que le corps diphénylé, *Ib*. Ces résultats diffèrent nettement de ceux de la série non méthoxylée, puisque le photooxyde de phényl-9 anthracène, XXXIX*a*, ne se décompose qu'à 150°, en restituant 12 p. 100 de son oxygène ([6]). On peut remarquer que la présence de deux aryles en méso n'est pas indispensable pour obtenir un rendement élevé en oxygène, comme pouvaient le laisser supposer les résultats antérieurs ([34]) ;



XXXIX { *a* : X = H ; *b* : X = OCH_3 IIb XI XIV

2) **Photooxydes instables, à dissociation rapide.** — Examinons maintenant les comportements du diméthoxy-1,4 anthracène non substitué, II*b*, et de deux autres de ses dérivés portant un seul substituant en méso : un méthoxyle, le triméthoxy-1,4,9 anthracène, XI, ou un méthyle, le diméthoxy-1,4 méthyl-9 anthracène, XIV. Aucun des trois photooxydes attendus n'a pu être isolé, par suite de l'instabilité de ces corps, dont la formation et la dissociation n'ont pu être décelées que grâce à l'étude spectrographique des solutions irradiées. On sait, en effet, que les spectres des anthracènes présentent plusieurs bandes dans la région 3 500-4 500 Å, alors que les photooxydes n'absorbent pas la lumière dans cette zone. Les quantités de composé anthracénique disparu après irradiation, et de produit régénéré après séjour à l'obscurité, peuvent être aisément calculées.

Ces photooxydes sont donc sensiblement moins stables que les composés correspondants monophénylé, XXXIX*b*, et diphénylé, I*b*. Les dissociations de ces derniers, en solution, ont été comparées à celles des trois photooxydes qui n'ont pu être isolés ; celle du composé diphénylé, I*b*, à l'état solide, avait déjà été étudiée par Dufraisse et Velluz [1].

Vitesses de dissociation. — Les concentrations, de l'ordre de $5{,}10^{-5}$, étaient notablement plus faibles que celles, 10^{-3}, que l'on utilise habituellement pour la préparation des photooxydes. Dans le cas des photooxydes non isolables, il est nécessaire de ne pas poursuivre l'irradiation jusqu'à disparition totale du corps initial pour éviter une résinification trop importante ; malgré ces précautions, celle-ci n'a pu être évitée pour le diméthoxy-1,4 méthyl-9 anthracène, XIV. Pour les autres photooxydes, on a vérifié que l'absorption, due à la résine, était très faible dans la région intéressante du spectre ; on l'a donc négligée dans les calculs. Quant aux photooxydes mono- et diphénylé, XXXIX*b* et I*b*, ils ont été mis en solution après isolement. Après irradiation, la solution éthérée est conservée à l'obscurité et spectrographiée au cours du temps. On note la valeur de la densité optique de la bande de plus grande absorption (vers 3 600-3 700 Å).

photooxyde →	corps anthracénique + O_2
Au temps 0 a . . .	100 — a . .
Au temps t a-x. . .	100 — a + x.

a est la proportion de photooxyde formé à la fin de l'irradiation, 100 — a, celle de corps initial restant et x celle de photooxyde dissocié après un temps t.

Avec des photooxydes très peu stables, la proportion, 100 — a, de corps anthracénique à la fin de l'irradiation, ne peut être déterminée directement, à cause du temps mort, quelques minutes, inévitable, entre l'irradiation et l'enregistrement spectrographique. Il est donc

nécessaire d'extrapoler à l'origine la courbe de $100 - a + x$, pour obtenir le taux de photooxyde, a, à la fin de l'irradiation. La lecture directe des spectres donne, à chaque instant, la valeur $100 - a + x$: on peut donc calculer x et $\rho = \frac{100\,x}{a}$, qui est le rendement de la dissociation. La courbe des ρ diffère de celle indiquant le taux de composé anthracénique, $100 - a + x$, lorsque ce taux n'est pas nul à la fin de l'irradiation ($a \neq 100$).

La réaction est du premier ordre ; on a par conséquent :

$$\log_{10}\left(1 - \frac{\rho}{100}\right) = -\,Kt.$$

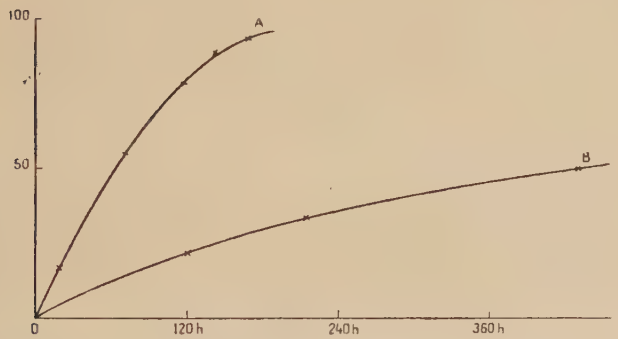


Fig. 2. — Taux de dissociation du photooxyde de diméthoxy-1,4 diphényl-9-10 anthracène, I*b*, en solution (A) et à l'état solide (B).

Le temps de demi-décomposition, pour $\rho = 50$, est donné par

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}3}{K}.$$

Les résultats sont les suivants :

Dissociation du photooxyde, I*b*, de diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène. — Ce photooxyde, I*b*, dont la décomposition est assez lente, était pur ($a = 100$) ; par conséquent la lecture des spectres donne ρ directement :

t(*h*) .	0	4	21	70	100	117,5	142	166
ρ . .	0	8	22	55	75	79	88	93
K(h^{-1}) .			0,005	0,0049	0,0060	0,0057	0,0064	0,0051
$t_{\frac{1}{2}}$ . .	50 heures pour K = 0,006					60 heures pour K = 0,005		
	lu sur la courbe : 62 heures environ.							

On peut remarquer que certaines valeurs de k sont variables ; ceci pourrait s'expliquer par des variations de température au cours de l'expérience, qui dure huit jours.

A l'état solide, la dissociation de ce photooxyde étudiée par Dufraisse et Velluz [1], est nettement plus lente ; dans ces conditions, la demi-durée de vie est de 18 jours, donc environ 7 fois plus grande qu'en solution.

Dissociation du photooxyde, XXXIX*b*, de diméthoxy-1,4 phényl-9 anthracène. — Il est nécessaire d'extrapoler à l'origine pour le calcul de ρ ; on trouve ainsi 5 p. 100 de composé aromatique à l'origine, ce

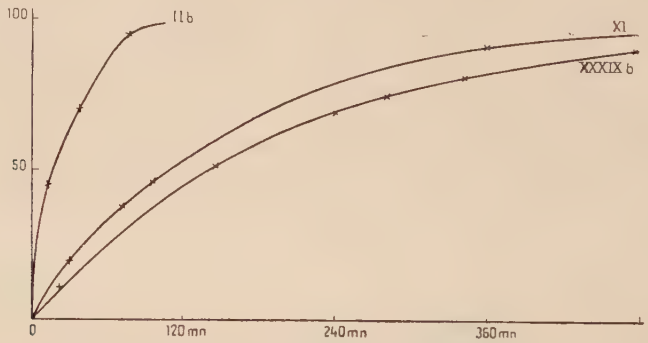


Fig. 3. — Taux de dissociation en solution des photooxydes de diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, triméthoxy-1,4,9 anthracène, XI, et de diméthoxy-1,4 phényl-9 anthracène, XXXIX*b*.

qui indique une dissociation non négligeable pendant les opérations de purification. Les rendements de dissociation et les teneurs en produit aromatique, $100 - a + x$, sont très voisines.

t (mn) . . .	4	23	145	200	240	280	300	16 × 60
$100 - a + x$.	6,8	16	54	64	70	75	77	96
ρ	1,8	11	51	62	68	73	75	95
K(h^{-1}) . .	0,13	0,13	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12	
$t_{\frac{1}{2}}$				2 h 30 mn pour K = 0,12				

Si on adopte la valeur K = 0,12, le calcul donne, pour ρ = 90 p. 100, t = 8 h 20 mn.

Dissociation du photooxyde de triméthoxy-1,4,9 anthracène, XI. — L'extrapolation à l'origine indique une proportion importante, 25 p. 100, de corps anthracénique.

t (mn)	7	31	50	74	96	(18 × 60)
$100 - a + x$	29	40	47	54	60	96
ρ		20	29	38	46	96
$K(h^{-1})$		0,19	0,17	0,16	0,16	
$t_{\frac{1}{2}}$			1 h 45 mn pour K = 0,17.			

Si on adopte K = 0,17, on obtient, pour ρ = 90 p. 100, t = 6 heures.

Dissociation du photooxyde de diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*. — Le photooxyde se dissocie très rapidement ; l'extrapolation à l'origine est très difficile, elle indique 30 p. 100 environ.

t (mn)	3	14	39	74
$100 - a + x$	46	67	82	97
ρ	22	53	74	95
$K(h^{-1})$			0,9	1
$t_{\frac{1}{2}}$ moyen.			18 mn environ.	

On s'explique facilement, avec ces résultats, que l'on n'ait pu isoler le photooxyde. De plus, dans les conditions habituelles, en présence d'air, on ne peut suivre la photooxydation car la coloration jaune des solutions éthérées diluées de diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, est très faible, et l'intensité de la fluorescence ne diminue de façon appréciable qu'à la longue ; la substance est alors fortement résinifiée. On n'a pu déceler qualitativement la photooxydation qu'en opérant en présence d'oxygène pur ; la fluorescence disparaît rapidement à la lumière, et réapparaît à l'obscurité.

Dissociation du photooxyde de diméthoxy-1,4 méthyl-9 anthracène, XIV- — La formation de ce photooxyde est accompagnée de forte résinifil cation ; aussi tout calcul s'avère-t-il hasardeux. Néanmoins un calcu. approximatif donne un temps de demi-dissociation de 4 à 5 heures, qui ne peut être qu'un ordre de grandeur.

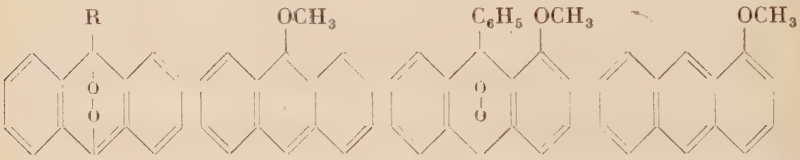
t (mn)	9	50	200	60	16 × 60
$100 - a + x$	30	32	40	49	54

Ces mesures montrent que la stabilité des photooxydes diméthoxylés en 1 et 4 décroît fortement lorsqu'on passe du composé diphénylé au composé simple dépourvu de substituant en méso. L'ordre décroissant est le suivant :

Substituants en 9	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	OCH_3	H
Substituants en 10	C_6H_5	H	H	H	H
Demi-durées de vie	50-60 h	4-5 h	2,30 h	1,45 h	18 mn

Le méthyle est difficile à placer pour les raisons données plus haut. Rappelons que le photooxyde d'anthracène simple, XL*a* [42] et ses dérivés monométhylé, XL*b* [5], et monophénylé, XXXIX*a* [6], explosent tous trois par chauffage, sans restitution d'oxygène. L'introduction de deux méthoxyles en 1 et 4 favorise donc ici aussi la dissociation avec libération d'oxygène.

Afin d'essayer de compléter la comparaison entre la série non substituée en 1 et 4 et la série diméthoxylée en 1 et 4, on a soumis à la photooxydation le méthoxy-9 anthracène, XLI, en solution dans le sulfure de carbone. Dans ces conditions, il s'est fait très rapidement de l'anthraquinone, provenant sans doute de la décomposition du photooxyde formé intermédiairement ; en éther, le méthoxy-9 anthracène se photodimérise [43] :



XXXIX*a* R = C_6H_5

XL { *a* : R = H ; *b* : R = CH_3

XLI

C_6H_5

XLII

XLIII

On sait que, dans la série diphénylée en 9 et 10, la présence d'un méthoxyle en 1, au lieu de deux en 1 et 4, augmente la stabilité de la liaison peroxydique. Dufraisse, Velluz et Demuynck ont montré, en effet, que le photooxyde de méthoxy-1 diphényl-9,10 anthracène, XLII, ne libère son oxygène qu'à 150° [56]. Si le méthoxyle est en 2, cette stabilité s'accroît encore, elle atteint presque celle du diphényl-9,10 anthracène non substitué ; le photooxyde de méthoxy-2 diphényl-9,10 anthracène, XLIV*b*, obtenu par Dufraisse, Demuynck et Allais, se dissocie à 160° [57].

Dans la série non substituée en méso, on a étudié les photooxydations des méthoxy-1 et méthoxy-2 anthracènes.

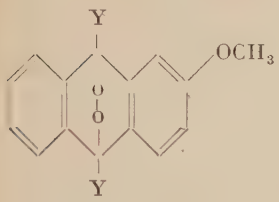
En sulfure de carbone, le méthoxy-1 anthracène s'altère rapidement ; quant au méthoxy-2 anthracène, il donne, dans les mêmes conditions, un photooxyde, XLIV*a*, qui explose par chauffage (instantanément vers 180°) sans dégagement d'oxygène, mais avec transformation partielle en méthoxy-2 anthraquinone, LXIV. Ce dernier photooxyde, XLIV*a*, a ainsi un comportement voisin de celui du photooxyde d'anthracène, XL*a*, le méthoxyle en 2 favorisant simplement la forma-

---

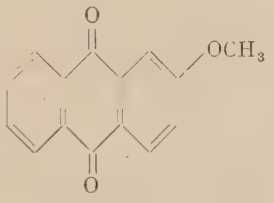
[43] R. Lalande, *Thèse Bordeaux*, 1955 ; *Bull. Soc. Chim.* [5], 1954, 895.
[56] Ch. Dufraisse, L. Velluz et R. Demuynck, *Comptes rendus*, 1942, **215**, 111.
[57] Ch. Dufraisse, R. Demuynck et A. Allais, *Comptes rendus*, 1942, **215**, 487.

tion de l'anthraquinone correspondante. Il diffère totalement du photooxyde de méthoxy-2 diphényl-9,10 anthracène, XLIV*b*, dont il ne possède pas la dissociabilité.

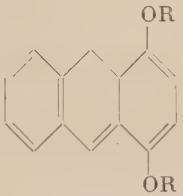
On pouvait espérer obtenir un photooxyde assez stable, pour pouvoir être isolé, en remplaçant les méthoxyles du diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, par des alcoxyles plus volumineux, puisque, dans la série diphénylée, A. Etienne et G. Bichet ont montré que les photooxydes diéthoxylé, I*c*, et dibenzyloxylé, I*d*, sont sensiblement plus stables que le composé diméthoxylé correspondant, I*b* [2]. Or le diéthoxy-1,4 anthracène, II*c*, a un comportement tout à fait comparable à celui de son homologue inférieur, II*b*, et son photooxyde n'a pu être isolé. Quant au dibenzyloxy-1,4 anthracène, II*d*, il produit par irradiation une importante quantité de résines, avec formation de benzaldéhyde ; on n'a pas isolé de photooxyde.



XLIV { *a* : Y = H ; *b* : Y = C_6H_5

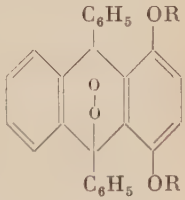


LXIV



II

b : R = CH_3 *c* : R = C_2H_5



I

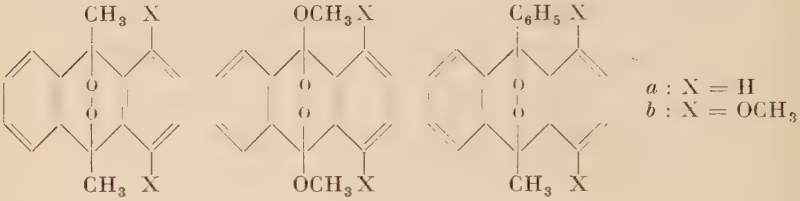
d : R = $CH_2C_6H_5$

Accessoirement, on a constaté que les trois dialcoxy-1,4 anthracènes, II*b*, II*c* et II*d*, tout comme les dérivés monométhoxylés en 1 ou 2, XLIII et XLIV*a*, se dimérisent en solutions éthérées concentrées ; les dimères se dissocient par chauffage vers 250°.

Photooxydes thermostables. — Alors que les photooxydes étudiés ci-dessus se dissocient tous plus ou moins facilement, d'autres, au contraire, présentent des stabilités anormales et pour cela méritent d'être traités à part. Ce sont les photooxydes de diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XLV*b*, de tétraméthoxy-1,4,9,10 anthracène,

XLVI*b*, et de diméthoxy-1,4 phényl-9 méthyl-10 anthracène, XLVII*b*.

Ces trois photooxydes sont très stables ; ils peuvent subir sans altération notable un court chauffage à 200°, température au-dessous de laquelle les photooxydes anthracéniques se dissocient en général ([34]). Ils présentent en outre la singularité remarquable d'être sublimables sous vide au voisinage de leurs points de fusion. Il en est d'ailleurs de même des trois photooxydes analogues, non méthoxylés en 1 et 4, déjà connus, les composés diméthylé en 9 et 10, XLV*a* ([5]), diméthoxylé en 9 et 10, XLVI*a* ([7]), et phénylé en 9 méthylé en 10, XLVII*a* ([8]). La volatilité de l'un d'eux, le corps diméthoxylé, XLVI*a*, avait déjà été signalée ([7]) :



XLV XLVI XLVII

De ces trois derniers photooxydes non substitués sur le noyau latéral, deux ne libèrent pas leur oxygène par chauffage : les photooxydes mésodiméthylé, XLV*a*, et mésodiméthoxylé, XLVI*a* ; le corps phénylé en 9 et méthylé en 10, XLVII*a*, en restitue une partie (23 p. 100) à 170°.

Le photooxyde de diméthoxy-1,4 phényl-9 méthyl-10 anthracène, XLVII*b*, est donc plus stable que son analogue non méthoxylé en 1 et 4. Ainsi l'influence labilisante pour l'oxygène exercée par les méthoxyles en 1 et 4 est complètement annihilée par la présence en méso de deux méthyles ou de deux méthoxyles. Elle est même inversée, jusqu'à devenir stabilisante pour l'oxygène, par la présence simultanée d'un phényle en 9 et d'un méthyle en 10.

Ces propriétés surprenantes pouvaient faire mettre en doute les structures photooxydiques de ces composés. L'existence chez eux du pont peroxydique a pu cependant être démontrée. A cette fin, on a utilisé la méthode par hydrogénation de Dufraisse et Houpillart ([37]), qui a permis d'obtenir les diquinols *cis*, à l'exclusion des isomères *trans*, notamment dans les cas des photooxydes d'anthracène simple, XL*a*, et de diphényl-9,10 anthracène, XXXVII*a*. Pour plus de commodité, on a remplacé cependant la catalyse par l'aluminohydrure de lithium, mais après s'être assuré sur les deux photooxydes, XL*a* et

([37]) Ch. Dufraisse et J. Houpillart, *Comptes rendus*, 1937, **205**, 740.

XXXVII*a*, que AlH_4Li donnait bien les mêmes résultats que l'hydrogénation catalytique :

R = H XL*a*
R = C_6H_5 XXXVII*a*

Le cas du photooxyde d'anthracène simple m'a conduit à étudier les deux anthradiquinols stéréoisomères, et deux de leurs esters, corps qui avaient fait l'objet de plusieurs publications paraissant assez discordantes.

Réduction du photooxyde d'anthracènes XL*a* ; **les anthradiquinols.** — Rappelons brièvement les données antérieures.

Prévost fut le premier à décrire l'un de ces diols ([38]). En faisant réagir sur l'anthracène le complexe iodoargentobenzoïque, cet auteur a obtenu un diester benzoïque, F : 127°5-128°, dont la saponification lui a permis d'obtenir un diquinol, $F_{inst} > 180°$.

Peu de temps après, Dufraisse et Houpillart ([37]), par réduction catalytique du photooxyde d'anthracène, ont isolé un composé fondant vers 195°, auquel ils attribuent la structure *cis*.

Boyland et Manson ([39]) ont préparé, par réduction de l'anthraquinone, à l'aide de AlH_4Li, un corps « dimorphe », F : 137° et 140°, donnant un dibenzoate, F : 127°-128°.

Coffey et Miss Boyd ([40]) ont obtenu, par action de l'isopropylate d'aluminium sur l'anthraquinone, à côté d'anthrahydroquinone, un produit fondant vers 160°, dont ils ont fait un diacétate, F : 175°, et un dibenzoate, F : 145°.

Enfin, deux diesters acétiques isomères, F : 172°-173° et F : 124°-127°, correspondant aux diquinols, ont été préparés par Fieser et Putnam ([41]) en faisant réagir le tétracétate de plomb sur l'anthracène : leur saponification n'a pas été réalisée.

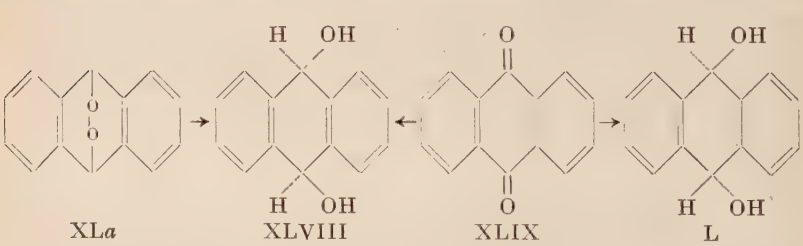
Comme on le voit, les points de fusion donnés par ces auteurs présentent des différences importantes. Aussi cette question a-t-elle été reprise.

([38]) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 1935, **200**, 408.
([39]) E. Boyland et D. Manson, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1837.
([40]) S. Coffey et Miss V. Boyd, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2468.
([41]) L. F. Fieser et S. T. Putnam, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 1038.

Tout d'abord, l'hydrogénation du photooxyde d'anthracène, XL*a*, par AlH_4Li, d'une part, et l'action de l'isopropylate d'aluminium sur l'anthraquinone, d'autre part, conduisent au même composé, F_{inst} : 190°-195°, identique à celui de Dufraisse et Houpillart ([37]). Ce diol, vu son mode de formation, a la structure *cis*, XLVIII. Il donne un diacétate, F_{inst} : 172°-173°, et un dibenzoate, LII, F_{inst} : 147°-148°. Il s'altère rapidement par chauffage, et lentement à froid, en donnant des produits de points de fusion élevés.

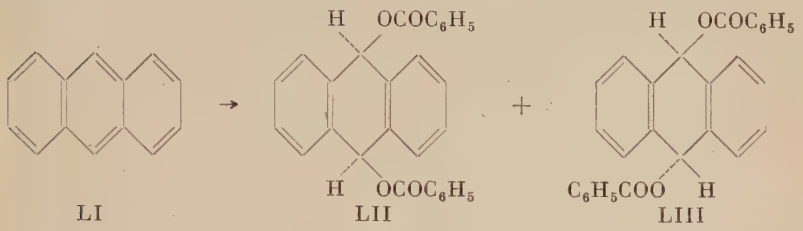
L'hydrogénation par AlH_4Li de l'anthraquinone, XLIX, conduit, avec un rendement de 85 p. 100 à un mélange du diol *cis* précédent, XLVIII (75 p. 100 environ), et son isomère, par conséquent le *trans*, L (25 p. 100 environ). La séparation de ces isomères est assez laborieuse, par suite de leur altérabilité. Elle s'effectue par l'évaporation lente des solutions éthérées, suivie de la séparation à la pince des gros cristaux massifs de l'isomère *trans*, nettement repérables au milieu des aiguilles du *cis*. Encore cette méthode n'est-elle pas très pratique pour l'obtention de quantités notables, à cause des faibles solubilités des deux constituants du mélange, qui requièrent l'évaporation de grands volumes de solvants, à cause aussi de l'altération intervenant à la longue en solution même à froid.

L'isomère *trans* est isolé pour la première fois à l'état pur. A l'état solide, il retient les solvants, qu'on ne peut éliminer, car il s'altère par chauffage ; cristallisé en éther, il fond instantanément à 152°. Il fournit un diacétate, F_{inst} : 129°-130°, et un dibenzoate, LIII, F_{inst} : 121°-122° :



Les deux diols, *cis*, XLVIII, et *trans*, L, sont très sensibles aux acides, même faibles, et aux alcalis, qui les transforment en composés à point de fusion élevé, que l'on n'a pas étudiés. Pour cette raison, le dibenzoate, F_{inst} : 129°-130°, obtenu, comme l'a indiqué Prévost, par action du complexe iodoargentobenzoïque sur l'anthracène, n'a pas été soumis à la saponification, mais à l'action de AlH_4Li. On a vérifié au préalable qu'il n'y avait pas d'inversion, même partielle, des structures stéréochimiques au cours de la réduction des dibenzoates, *cis*, LII, et *trans*, LIII, purs. Cette réduction transforme le dibenzoate de Prévost en un mélange des deux diols stéréo-isomères, LII et LIII, environ 85 p. 100 de *cis* et 15 p. 100 de *trans*, facilement séparables par notre technique.

La substance F_{inst} : 129°-130° [F : 127°5-128° ([38])] paraît donc être un mélange des deux dibenzoates *cis*, LII, et *trans*, LIII :



LI LII LIII

La courbe de fusion des mélanges de ces deux diesters montre que le mélange, 85 p. 100 de *cis* pour 15 p. 100 de *trans*, fond approximativement à 129°-130°. Cependant, cette courbe ne présente pas d'anomalie correspondant à un composé défini.

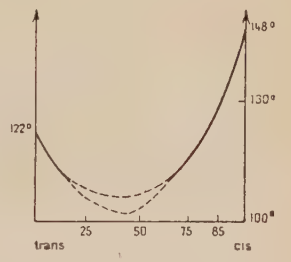


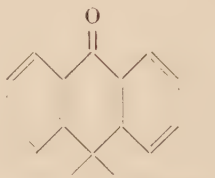
Fig. 4. — Points de fusion des mélanges des dibenzoates *cis* et *trans*.

Le composé de Prévost se comporte comme un corps pur. Des recristallisations n'ont pas permis de faire de séparation. La chromatographie n'a pas donné de meilleurs résultats ; d'une part, il n'y a pas d'adsorption suffisante sur le carbonate de calcium, d'autre part il y a altération du produit sur l'alumine et sur la silice. On s'est aperçu que la benzoylation du mélange *brut* des diquinols, provenant de l'action de AlH_4Li sur l'anthraquinone, procure un mélange très voisin, F_{inst} : 129°-130°, lui aussi inséparable. Par contre, un mélange artificiel des deux dibenzoates *purs*, ou un mélange obtenu par benzoylation d'un mélange artificiel des diquinols *purs*, conduit facilement par recristallisation au dibenzoate *cis*. Une impureté, en proportion minime d'après l'analyse, paraît donc provoquer la syncristallisation des deux dibenzoates. Une trace d'iode a d'ailleurs été détectée dans le « dibenzoate » de Prévost.

Il est à noter qu'il pourrait se former de la benzoyloxy-10 anthrone, LIV, au cours de la réaction de Prévost. En effet, Meyer ([50]), puis Fieser et Putnam ([41]), ont caractérisé l'acétoxy-10 anthrone dans une réaction très voisine, l'action du tétracétate de plomb sur l'anthracène. Or cette benzoyloxy-10 anthrone, LIV, et le produit de Prévost ont des points de fusion très proches, respectivement F : 130°6-131°8 ([51])

([50]) K. H. Meyer, *Liebigs Annalen*, 1911, **379**, 37.
([51]) L. F. Fieser et H. Heymann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 376.

et F_{inst} : 129°-130°, et des compositions centésimales voisines, C 80,24, H 4,49 pour la première et C 79,98, H 4,79 pour la seconde. De plus, la réduction de cette anthrone, LIV, par AlH_4Li conduirait à un mélange des mêmes diols. En fait, le dibenzoate de Prévost ne semble pas contenir de benzoyloxy-10 anthrone, au moins en proportions importantes, puisque le mélange de ces deux substances fond nettement plus bas ; les formes cristallines sont d'ailleurs différentes.



LIV

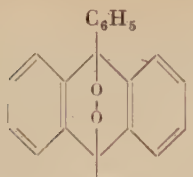
Dans la réaction de Coffey et Boyd ([40]), on a obtenu le diol *cis*, XLVIII, de l'anthrahydroquinone, isolée à l'état d'anthraquinone, et en outre de l'anthracène. Ce dernier peut provenir de la réduction, par l'isopropylate d'aluminium, de l'anthrone qui aurait pu se former intermédiairement, et qui justement peut être réduite dans ces conditions ([44]). Cependant, on n'a pas isolé d'anthracène en chauffant les diols ci-dessus en présence d'isopropylate d'aluminium, mais surtout des produits de condensation à hauts points de fusion.

Cette étude des deux anthradiquinols les plus simples montre déjà que l'hydrogénation par AlH_4Li du photooxyde d'anthracène donne un seul isomère.

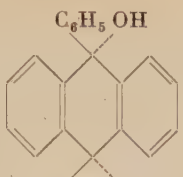
Réduction du photooxyde de diphényl-9-10 anthracène, XXXVII*a*. — Cette réduction avait déjà été étudiée par Mustafa ([45]) ; les résultats de cet auteur donnaient à croire que la réaction à l'hydrure risquait d'être irrégulière. En effet, celui-ci prétendait avoir obtenu un diol dont le point de fusion, 255°-256° ([45]), était voisin de celui de l'isomère *trans* (263°) ([46]), mais éloigné de celui du *cis*, corps dimorphe, fondant instantanément vers 185°, avec resolidification, suivie d'une seconde fusion à 195°-196° ([37]) ([46]).

Reprenant cette étude, on a obtenu des résultats opposés à ceux de Mustafa ; il n'a jamais été possible d'isoler à l'état cristallisé d'autre terme de la réaction que l'isomère *cis*, LV :

([44]) N. Campbell et A. R. Woodham, *J. Chem. Soc.*, 1952, 843.
([45]) A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2435.
([46]) Ch. Dufraisse et J. Le Bras, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, **4**, 1037.



XXXVII*a*



LV

On s'est aperçu que la technique indiquée par l'auteur [45], comportant un reflux du mélange éther-benzène, suivi d'un repos d'une nuit à température ambiante, était insuffisante pour l'attaque du photooxyde, dont une proportion parfois élevée restait inaltérée. Par contre, en opérant à température ordinaire avec le même mélange de solvants, mais avec une agitation en présence de billes de verre, qui permet un broyage continu des réactifs, la réaction est toujours complète et conduit alors au diquinol *cis*, LV, avec un rendement au moins égal à 85 p. 100. Ce diol *cis*, LV, a été identifié avec un échantillon authentique, par les spectres infrarouges et par l'épreuve du mélange. Cette opposition de nos résultats à ceux de Mustafa nous fit penser tout d'abord à l'éventualité d'une isomérisation de *cis* en *trans* dans les conditions opératoires indiquées et dans d'autres encore. En réalité, il n'a pas été possible d'isomériser aucun des deux diquinols, ni au reflux du mélange éther-benzène en présence de AlH_4Li, ni à la lumière.

Il est donc permis d'interpréter les expériences de Mustafa en admettant une réaction incomplète, le point de fusion indiqué par l'auteur (255°-256°) étant proche de celui du diphényl-9,10 anthracène (251°), lequel proviendrait de la décomposition thermique du photooxyde au cours de la fusion lente. Les résultats de l'analyse [45] correspondraient presque aussi bien à la composition centésimale du photooxyde, C 86,16, H 5,01, qu'à celle du diquinol, C 85,69, H 5,53.

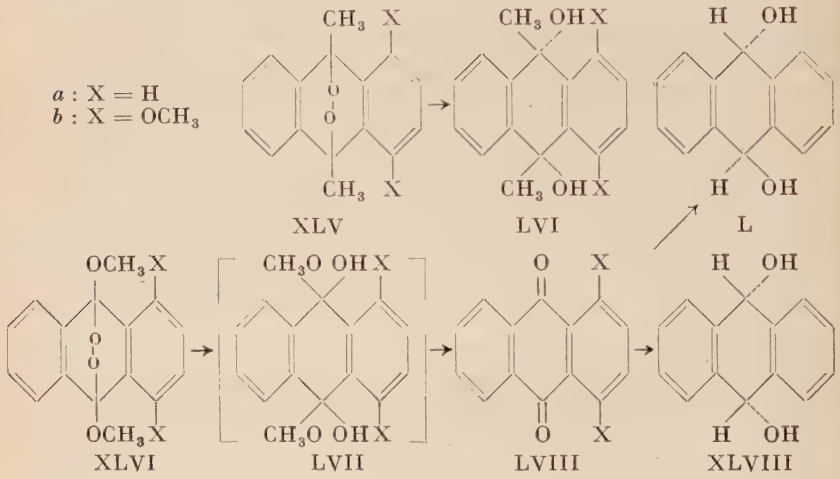
On peut donc conclure que l'hydrogénation des photooxydes à l'aide de AlH_4Li conduit aux mêmes résultats que l'hydrogénation catalytique utilisée par Dufraisse et Houpillart [37].

Réduction des photooxydes thermostables. — On a alors soumis à l'hydrogénation par AlH_4Li, afin de vérifier leurs structures, les photooxydes anormalement stables, c'est-à-dire ceux de diméthyl-9,10 anthracène, XLV*a*, et de diméthoxy-9,10 anthracène, XLVI*a*, et de leurs dérivés diméthoxylés-1,4, XLV*b* et XLVI*b*.

Le photooxyde de diméthyl-9,10 anthracène, XLV*a* [5], conduit au diquinol *cis* correspondant, LVI*a*, non décrit ; il est différent (dépression en mélange) du diquinol déjà connu, donc de configuration *trans*,

provenant de l'action de CH_3MgI sur l'anthraquinone ([47]) ([48]) ([49]). En reprenant cette dernière réaction, on a pu isoler de petites quantités de ce nouvel isomère dans les derniers jets de cristallisation de l'ancien.

Le photooxyde de diméthyl-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XLV*b*, donne le diquinol *cis* correspondant, LVI*b*. Celui-ci a été identifié avec le diol résultant de la condensation de CH_3MgI avec la diméthoxy-1,4 anthraquinone, LVIII*b*. Il est remarquable que le grignardage conduise préférentiellement au diquinol *trans* avec l'anthraquinone simple, LVIII*a*, alors qu'elle fournit le *cis* avec l'anthraquinone diméthoxylée, LVIII*b* :



Les photooxydes des deux diméthoxy-9,10 anthracènes, XLVI*a* et XLVI*b*, sous l'action de AlH_4Li, devraient conduire aux diols correspondants, LVII*a* et LVII*b*, qui sont des bis(hémiacétals) d'anthraquinones ; ceux-ci, instables dans le milieu réactionnel (complexes aluminiques), se transforment en anthraquinones, LVIII*a* et LVIII*b*. Le photooxyde de tétraméthoxy-1,4,9,10 anthracène, XLVI*b*, donne bien la diméthoxy-1,4 anthraquinone, LVIII*b*. Par contre, le photooxyde de diméthoxy-9,10 anthracène, XLVI*a*, fournit un mélange de diols *cis*, XLVIII et *trans*, L, par suite de la réduction ultérieure de l'anthraquinone simple.

La structure endoperoxydique est donc commune à tous les photooxydes anthracéniques, qu'ils soient dissociables ou thermostables.

([47]) M. A. Guyot et Ch. Staehling, *Bull. Soc. Chim.* [3], 1905, **33**, 1144.
([48]) W. E. Bachmann et J. M. Chemerda, *J. Org. Chem.*, 1939, **4**, 583.
([49]) G. M. Badger et R. S. Pearce, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2314.

Conclusion. — On peut répartir en trois classes les photooxydes anthracéniques diméthoxylés en 1 et 4 qui ont été étudiés :

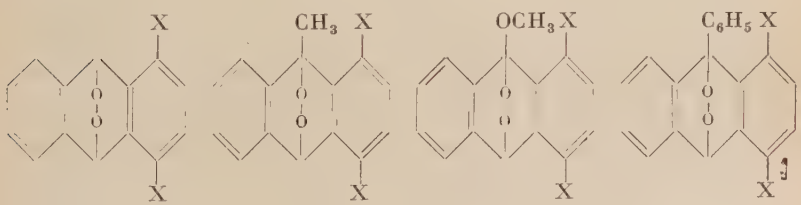
a) **Les photooxydes instables, dont la dissociation est lente à la température ordinaire.** — Ce sont ceux qui possèdent deux restes aryles en méso : le photooxyde de diméthoxy-1,4 diphényl-9,10 anthracène, LXII*b*, déjà connu [1], et son analogue méso di(α-pyridylé), LXIII*b*. Leur décomposition rapide a lieu à 90°.

Les photooxydes correspondants dans la série non méthoxylée se dissocient rapidement à 170°. Il est à noter cependant que le photooxyde de di(α-pyridyl)-9,10 anthracène, LXIII*a*, ne restitue qu'une partie de son oxygène, peut-être parce que l'α-pyridyle est plus sensible que le phényle à l'oxygène naissant à 170°.

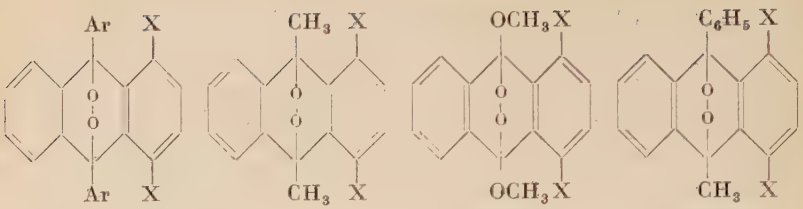
Les méthoxyles en 1 et 4 abaissent donc la température de décomposition de 80° environ et améliorent, de ce fait, le rendement en oxygène du composé di(α-pyridylé).

b) **Les photooxydes instables dont la dissociation est rapide à la température ordinaire.** — Ce sont ceux qui contiennent au moins un hydrogène en méso. Un seul photooxyde de ce genre a été isolé : le monophénylé, XXXIX*b* ; trois n'ont pu être isolés : le monométhylé, LX*b*, le monométhoxylé, LXI*b*, et le moins stable de tous, le photooxyde de diméthoxy-1,4 anthracène simple, LIX*b*.

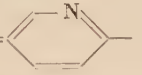
Les photooxydes correspondants de la série non méthoxylée en 1 et 4, c'est-à-dire ceux d'anthracène, LIX*a* [42], de méthyl-9 anthracène, LX*a* [5], et de phényl-9 anthracène, XXXIX*a* [6], se décomposent en explosant ; le premier, LIX*a*, à 120°, le second, LX*a*, à 80°, tous deux sans restituer d'oxygène, le dernier, XXXIX*a*, à 155°, en libérant 12 p. 100 d'oxygène. Une exception cependant : le photooxyde de méthoxy-9 anthracène, LXI*a*, n'a pu être isolé, car il se transforme rapidement à la lumière en anthraquinone :



[42] Ch. Dufraisse et M. Gérard, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 2052.



LXII Ar = C_6H_5 XLV XLVI XLVII



LXIII Ar = *a* : X = H *b* : X = OCH_3

La présence d'au moins un hydrogène en méso paraît favoriser une décomposition brutale mais, là encore, les méthoxyles en 1 et 4 abaissent la température de décomposition, et par voie de conséquence, contribuent à une bonne régénération du composé initial.

c) **Les photooxydes thermostables, sublimables, mais non dissociables.** — Il résistent à un court chauffage aux environs de 200° et subliment facilement sous vide ; ils résinifient par chauffage prolongé à plus haute température.

Ce sont les composés phénylé en 9 et méthylé en 10, XLVII*b*, diméthylé en 9 et 10, XLV*b*, et diméthoxylé en 9 et 10, XLVI*b*. Les photooxydes correspondants dans la série simple ont des comportements analogues, le photooxyde de phényl-9 méthyl-10 anthracène, XLVII*a*, restituant cependant une partie de son oxygène.

Ici les méthoxyles en 1 et 4 n'augmentent pas le rendement en oxygène restitué, sans doute parce que leur influence est masquée par celle des substituants en méso ; leur influence paraît même être inversée.

Partie expérimentale.

Photooxyde de diméthoxy-1,4 di-α-pyridyl-9,10 anthracène, XXXVI. — Une solution de 0,15 g de composé anthracénique, XXXII*b*, dans 150 cm³ d'éther est irradiée au soleil pendant environ 45 minutes. On arrête l'irradiation un peu avant la disparition de la fluorescence. On concentre rapidement à température ordinaire à faible volume ; rdt : 60 p. 100. Cristaux incolores, F_{inst} : 120° environ (déc.).

Par chauffage lent, le dégagement d'oxygène n'est appréciable qu'à partir de 70° ; à 90° le photooxyde se décompose totalement en 30 minutes en restituant l'anthracène initial, XXXII*b*, et 93 p. 100 d'oxygène.

Photooxydes de di(α-pyridyl-9,10) anthracène, XXXVIII, **et de phényl-9(α-pyridyl)-10 anthracène,** XXXVII*b*. — Une solution de 0,15 g de composé anthracénique, XXXII*a* ou XXXV, dans 250 cm³

de CS_2, est irradiée au soleil. On arrête l'irradiation lorsqu'une prise d'essai, évaporée, puis redissoute dans le benzène, n'est plus fluorescente. Après concentration à 20°, on obtient des cristaux incolores ; rdt : 60 p. 100.

Photooxydes	F_{inst} (déc.)	Température de décomposition	Rdt en O_2 dégagé
Di(α-pyridylé)-9,10, XXXVIII.	210° (benzène)	170°	47 p. 100
Phényl-9(α-pyridylé)-10, XXXVII*b*.	210° (benzène)	170°	84 »

Photooxyde de diméthoxy-1,4 phényl-9 anthracène, XXXIX*b*. — Une solution de 150 mg de composé, X, dans 20 cm³ d'éther, est irradiée jusqu'à atténuation de la fluorescence. On concentre rapidement sous vide à température ordinaire et lave par un peu d'éther ; rdt : 50 p. 100. Cristaux incolores, F_{inst} vers 90° (déc.), jaunissant rapidement ; peu stable en solution.

La décomposition thermique doit être faite aussitôt après isolement ; on recueille 77 p. 100 d'oxygène.

Étude spectrographique des solutions éthérées irradiées du diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, **et des dérivés méthylé-9,** XIV, **et méthoxylé-9,** XI. — On opère sur des solutions de concentrations connues, contenant environ 2 mg de corps dans 50 cm³ d'éther anhydre.

L'irradiation est faite directement dans la cuve de quartz (épaisseur 1 cm) utilisée pour la prise des spectres. Les sources lumineuses sont constituées par deux lampes épiscopes Philips de 0,5 kW et une lampe de 1 kW. Les faces planes de la cuve sont parallèles au filament de la lampe principale et situées à 9 cm de celle-ci ; les deux lampes de 0,5 kW éclairent la cuve latéralement. La cuve est refroidie par une circulation d'eau.

L'enregistrement du spectre est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre Cary ; il dure 4 minutes pour la région 4 500-3 500 Å. Pour les calculs, on prend comme bande de référence celle dont le maximum est le plus élevé, en général de courte longueur d'onde (3 600-3 700 Å). L'inscription du premier spectre a lieu 2 ou 3 minutes après la fin de l'irradiation. La décomposition du photooxyde de diméthoxy-1,4 anthracène étant très rapide, l'enregistrement est fait en 1 minute au lieu de 4 minutes.

Étude spectrographique des solutions des photooxydes de phényl-9, XXXIX*b*, **et diphényl-9,10 diméthoxy-1,4 anthracène,** I*b*. — Le photooxyde diphénylé est préparé suivant la technique indiquée [1].

Aussitôt après isolement, le photooxyde est dissous dans l'éther et le spectre est enregistré immédiatement après. Pour le calcul de la proportion en photooxyde décomposé, les absorptions sont comparées à l'absorption de l'anthracène diméthoxylé correspondant, calculée pour la même molarité, d'après un spectre de référence.

Photodimère du diméthoxy-1,4 anthracène. — Une solution saturée de diméthoxy-1,4 anthracène, II*b*, dans le benzène, est irradiée sous vide pendant quelques jours au soleil ; après concentration du benzène, on lave à l'éther. Rdt : 60 p. 100. Cristaux incolores, se décomposant vers 250°, en régénérant le monomère.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,64 ; H, 5,92. — Tr. : C, 80,66 ; H, 5,94.

Les diéthoxy-1,4 et dibenzyloxy-1,4 anthracènes donnent, dans les mêmes conditions, des dimères qui n'ont pas été étudiés.

Photooxydes des diméthoxy-1,4 anthracènes diméthylé-9,10, XLV*b*, **diméthoxylé-9,10,** XLVI*b*, **et phényl-9 méthylé-10,** XLVII*b*. — Les anthracènes XVIII, XXVIII et XVI sont irradiés en solution au millième dans l'éther. Quand la fluorescence est devenue faible, on concentre sous vide à température ordinaire. Les cristaux incolores sont recristallisés par chaud et froid dans l'acétate d'éthyle ; rdt : 30 p. 100.

Par chauffage sous vide, ces photooxydes subliment un peu avant leurs points de fusion, sans dégager d'oxygène.

Photooxydes		Finst		Calc.	Tr.
Diméthylé-9,10.	$C_{18}H_{18}O_4$	227°-228°	C H	72,46 6,08	72,54 6,26
Diméthoxylé-9,10.	$C_{18}H_{18}O_6$	240°-241°	C H	65,44 5,49	65,54 5,59
Phényl-9 méthylé-10	$C_{23}H_{20}O_4$	174°-175°	C H	76,64 5,59	76,52 5,72

Technique générale d'hydrogénation par AlH_4Li des photooxydes et de l'anthraquinone. — Dans un flacon rempli au tiers de billes de verre et contenant 20 cm³ de benzène et 40 cm³ d'éther, 100 mg de photooxyde ou d'anthraquinone, on ajoute en 5 minutes, par petites portions, 200 mg de AlH_4Li. Si l'on opère sur des quantités voisines du gramme, on utilise des poids égaux de substance et de AlH_4Li. On agite pendant une vingtaine d'heures. On verse sur de l'eau glacée puis

extrait à l'éther. Le produit de réduction de l'anthraquinone peut être épuisé à la soude 4N contenant de l'hydrosulfite. Les solutions organiques sont évaporées à sec sous vide à température ordinaire.

Dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 anthracènes, $C_{14}H_{12}O_2$, ***cis,*** XLVIII **et *trans,*** L. **Hydrogénation du photooxyde d'anthracène :** diol ***cis,*** XLVIII. — Rdt : 80 p. 100 ; on recristallise dans l'éther à — 20°. Aiguilles incolores, F_{inst} : 190°-195°. A température ordinaire, il se transforme lentement en produits à hauts points de fusion. Soluble dans l'eau chaude ([38]), il s'altère par chauffage prolongé en ce milieu. Il est sensible aux acides même faibles (acide acétique), en donnant des corps peu solubles.

Hydrogénation de l'anthraquinone par l'isopropylate d'aluminium : diol ***cis,*** XLVIII ([40]). — On concentre très lentement (20 heures environ) un mélange de 150 cm³ d'isopropanol exempt d'acétone, 10 g d'anthraquinone et 40 g d'isopropylate d'Al, jusqu'à ce que le distillat ne contienne plus d'acétone ; on maintient le volume constant par des additions d'isopropanol. On concentre sous vide à sec, puis lave le résidu plusieurs fois à la soude additionnée d'hydrosulfite. On extrait à l'éther, puis évapore à sec à froid sous vide, ce qui donne 2,8 g de produit ; l'extraction par 75 cm³ de méthanol laisse un insoluble (0,8 g) qui est de l'anthracène. On évapore à sec le méthanol à froid et lave le résidu au benzène. On obtient 1,8 g de diol *cis* (Rdt : 18 p. 100), F_{inst} : 190°-195°, qui a été identifié sous forme de diacétate.

Hydrogénation de l'anthraquinone par AlH_4Li : mélange des diols ***cis,*** XLVIII et ***trans,*** L. — Le produit brut, préparé comme indiqué plus haut, est lavé avec un peu d'éther ; rdt : 80 p. 100. Les solutions éthérées laissent déposer par évaporation lente des cristaux massifs, F_{inst} : 152° *(trans)*, et des aiguilles au point de fusion instantanée peu net, 190°-195° *(cis)*. Les cristaux sont séparés à la pince ; on recommence l'opération une deuxième fois, puis on recristallise dans l'éther en refroidissant à — 20°.

La séparation doit être faite de préférence sur petites quantités, car les solutions s'altèrent à la longue. Sur 100 mg on isole environ 75 p. 100 de *cis* et 25 p. 100 de *trans*. Le diol *cis*, XLVIII, a été identifié avec le produit de réduction du photooxyde, XL*a*, par son dibenzoate. Le diol *trans*, L (cristaux massifs) retient toujours du solvant (benzène, éther, acétone).

— Diol *cis*, XLVIII, F_{inst} : 190°-195°. Solubilités : éther : 6,9 mg/cm³; benzène : 1 mg/cm³ environ ; eau chaude : légèrement soluble.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,22 ; H, 5,70. — Tr. : 79,18 ; H, 5,80.

— Diol *trans*, L, F_{inst} : 152° (éther). Solubilités : éther : 2,3 mg/cm³ ; benzène : 1 mg/cm³ environ ; eau chaude : insoluble.

Anal. : $C_{14}H_{12}O_2$, 0,25 Et_2O : Calc. p. 100 : C, 78,03 ; H, 6,32. — Tr. : C, 77,90 ; 77,69 ; H, 6,47 ; 6,41.
$C_{14}H_{12}O_2$, 0,33 C_6H_6 : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 5,81. — Tr. : C, 79,93 ; 79,70 ; 80,24 ; H, 5,78 ; 6,02 ; 5,88.
$C_{14}H_{12}O_2$, 0,25 $(CH_3)_2CO$: Calc. p. 100 : C, 78,13 ; H, 5,99. — Tr. : C, 78,07 ; H, 6,21.

Diesters benzoïques, LII et LIII, $C_{28}H_{20}O_4$. — A un mélange de 0,75 cm³ de pyridine et de 0,15 cm³ de chlorure de benzoyle, on ajoute 45 mg de diol, XLVIII ou L. On agite 2 heures et laisse reposer une nuit. On ajoute du bicarbonate, puis de l'eau ; on laisse en contact 1 heure et extrait à l'éther. Après concentration, on recristallise dans l'éthanol. Cristaux incolores ; rdt : 85 p. 100.

		Calc.	Tr.
Dibenzoate *cis*, LII, F_{inst} : 147°-148° . . .	C,	79,98	80,00
	H,	4,79	4,81
	H mob,	0	0
Dibenzoate *trans*, LIII, F_{inst} : 121°-122° . .	C,	79,98	79,70
	H,	4,79	4,82
	H mob,	0	0

L'hydrogénolyse de ces diesters est réalisée en laissant en contact, pendant 15 heures environ, 50 mg de dibenzoate, 15 cm³ d'éther anhydre et 100 mg de AlH_4Li. On verse sur de l'eau glacée, puis on lave par la soude 2N ; dans le cas du *trans*, il faut multiplier les lavages alcalins, pour éliminer l'anthrone, qui se forme en plus grande proportion que pour le *cis*. L'évaporation à sec à température ordinaire donne les diols correspondants (*cis* : rdt : 70 p. 100 ; *trans* : rdt : 50 p. 100).

Diesters acétiques, $C_{18}H_{16}O_4$. — A un mélange de 2 cm³ d'anhydride acétique et 4 cm³ de pyridine, on ajoute 150 mg de diquinol, XLVIII ou L. Après 15 heures environ, on ajoute de l'eau goutte à goutte et du bicarbonate. Cristaux incolores.

	Rdt	Cal.	Tr.
Diacétate *cis*, F_{inst} : 172°-173° (éthanol).	95 p. 100	C, 72,96	72,72
		H, 5,44	5,65
Diacétate *trans*, F_{inst} : 129°-130° (cyclohexane)	80 p. 100	C, 72,96	72,78
		H, 5,44	5,55

Points de fusion des diquinols et de leurs diesters.

	Données antérieures.					Données du présent travail.
	P (38)	D. H. (37)	B. M. (39)	C. B. (40)	F. P. (41)	(F_{inst})
Diquinols	Inst. > 180°	Inst. ~ 195°	—	~ 160°	—	cis 190°-195°
	—	—	140, 137°	—	—	—
	—	—	—	—	—	trans 151°-152°
Dibenzoates	—	—	—	145°	—	cis 147°-148°
	127,5-128°	—	127°-128°	—	—	—
	—	—	—	—	—	trans 121°-122°
Diacétates	—	—	—	175°	172°-173°	cis 172°-173°
	—	—	—	—	124°-127°	trans 129°-130°

Action du complexe iodoargentobenzoïque sur l'anthracène (réaction de Prévost) ([38]). — On porte au reflux pendant 15 minutes, 6,8 g de benzoate d'argent, 3,5 g d'iode et 120 cm³ de benzène anhydre ; le mélange se décolore. On ajoute 1,6 g d'anthracène et chauffe au reflux pendant 17 heures (prise d'essai non fluorescente). On filtre, ajoute du bicarbonate, essore et concentre à sec. On laisse cristalliser par évaporation de l'éther, rdt : 1,6 g (42 p. 100). On recristallise dans l'éthanol ; F_{inst} : 129°-130° [F : 127°5-128° ([38])]. Plusieurs recristallisations dans ce solvant ne modifient pas le point de fusion. Le produit brut contient un peu d'iode (0,22 p. 100) ; le produit recristallisé quatre fois en contient des traces (test positif au fil de cuivre).

Anal. : Calc. pour $C_{28}H_{20}O_4$: C, 79,98 ; H, 4,79 ; H mob, 0. — Tr. : C, 80,08 ; H, 4,90 ; H mob, 0.

L'hydrogénolyse de 225 mg de cette substance a donné 105 mg d'un mélange (rdt : 90 p. 100), dont la séparation a fourni 85 mg de diol *cis* et 4 mg de diol *trans* (soit environ 86 p. 100 de *cis* pour 14 p. 100 de *trans*).

Hydrogénation du photooxyde de diphényl-9,10 anthracène, XXXVII*a* ([45]). — En utilisant la technique décrite plus haut, sur 100 mg de photooxyde, la réduction est complète, car le produit se dissout entièrement dans 1 cm³ de méthanol. Le diol *cis*, LV, obtenu (rdt : 85 p. 100), est dimorphe, F_{inst} : 188° (peu net), resolidification, puis F_{inst} : 196°-197°. Le premier point de fusion est net (182°) après recristallisation dans le cyclohexane, deuxième fusion à 196°-197°. Le corps a été identifié avec du diquinol *cis* authentique ([37]) ([46]), par l'épreuve du mélange et la spectrographie infrarouge. Si l'on utilise la méthode de Mustafa ([45]), on obtient, en général, un mélange de photooxyde, XXXVII*a*, et de diol *cis*, LV, qu'on peut séparer facilement par extraction du diol par le méthanol (solubilité du diquinol : environ 78 mg/cm³ ; du photooxyde : environ 0,56 mg/cm³).

Dihydroxy-9,10 diméthyl-9,10 dihydro-9-10 anthracènes, $C_{16}H_{16}O_2$, ***cis***, LVI*a*, et ***trans***. — **Hydrogénation du photooxyde de diméthyl-9,10 anthracène ;** diol ***cis***, LVI*a*. — Rdt : 89 p. 100 en un produit incolore qu'on recristallise dans le méthanol. Le diol est alors solvaté ; on le chauffe à 100° ; après désolvatation il est dimorphe, F_{inst} : 180°, recristallisation, puis F_{inst} : 199°-200°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,96 ; H, 6,71. — Tr. : C, 79,85 ; H, 6,51.

Réaction de CH_3MgI sur l'anthraquinone : diols ***cis***, LVI*a*, et ***trans***. — On utilise la technique de Badger et Pearce ([49]) ; on recristallise le produit brut dans le méthanol. Rdt en 1er et 2e jets 35 p. 100 : diol *trans* ; le corps est désolvaté à 100°, F_{inst} : 189°-190° [F : 181° ([47]), F : 185°-195° ([48]), F : 185°-190° ([49])].

Les solutions méthanoliques du 3e jet (rdt : 6 p. 100) laissent déposer par évaporation lente de gros prismes et des paillettes ; les prismes sont purifiés par plusieurs dissolutions et évaporations dans le méthanol. Le diol *cis* est désolvaté par chauffage à 100°. Dimorphe, F_{inst} : 180°, recristallisation, seconde fusion instantanée 199°-200°. Ce corps a été identifié avec celui que l'on obtient par réduction du photooxyde.

Réduction du photooxyde de diméthoxy-1,4 diméthyl-9,10 anthracène, XLV*b*. — Le corps obtenu (77 p. 100) est purifié par évaporation de sa solution éthérée et lavé avec ce solvant à — 20°. F_{inst} : 199°-200°. Il est identique au produit obtenu par action de CH_3MgI sur la diméthoxy-1,4 anthraquinone, LVIII*b* ([21]) (voir chapitre premier).

Réduction du photooxyde de diméthoxy-9,10 anthracène, XLVI*a*. — La solution éthérée est lavée à la soude 2N additionnée d'hydrosulfite pour éliminer les traces d'anthraquinones. A partir de 40 mg de photooxyde, XLVI*a*, on obtient 27 mg (rdt : 85 p. 100) d'un mélange qu'on sépare par évaporation de l'éther, ce qui fournit 21 mg de diol *cis*, en aiguilles, F_{inst} : 190°-195° et 4 mg de diol *trans*, prismes massifs, F_{inst} : 151°-152°.

Réduction du photooxyde de tétraméthoxy-1,4,9,10 anthracène, XLVI*b*. — On obtient de la diméthoxy-1,4 anthraquinone, LVIII*b* (rdt : 50 p. 100), F_{inst} : 171°. Il se forme également un peu de diol, III*b*, F_{inst} : 152°-153°, qu'on sépare par extraction au méthanol.

Méthoxy-1 anthracène, $C_{15}H_{12}O$, XLIII ([54]). — Ce corps préparé suivant Dienel ([54]) avec un rendement de 70 p. 100, s'altère rapidement par irradiation de sa solution en CS_2, même en présence de bicarbonate ;

([54]) H. Dienel, *Berichte*, 1905, **38**, 2662.

les solutions éthérées au 1/1 000 laissent déposer du dimère au bout de quelques heures.

Dimère, $C_{30}H_{24}O_2$. — On irradie pendant 8 jours une solution benzénique de méthoxy-1 anthracène, sous vide ; rdt : 90 p. 100. On recristallise dans le xylène ; F_{inst} vers 280°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,50 ; H, 5,80. — Tr. : C, 86,39 ; H, 6,10.

Méthoxy-2 anthracène, $C_{15}H_{12}O$ ([53]). — On chauffe au reflux pendant 3 heures, 150 mg de méthoxy-2 anthraquinone ([55]), 5 cm³ de dioxane, 5 cm³ d'ammoniaque à 28 p. 100 et 1 g de Zn. Le mélange, initialement rouge, se décolore ; on verse sur l'eau, extrait par un mélange 1 : 5 de trichloréthylène et de cyclohexane. On chromatographie sur alumine ; après élution au benzène de la fraction fluorescente et recristallisation dans l'éthanol, on obtient (rdt : 30 p. 100) des cristaux incolores, F_{inst} : 179°-180° [F : 175°-178° ([2])].

Photooxyde, $C_{15}H_{12}O_3$, XLIV*a*. — On irradie 200 mg de méthoxy-2 anthracène, en solution dans 200 cm³ de CS_2, en présence de CO_3HNa solide, avec barbotage d'oxygène, à l'aide de trois lampes, une de 1 kW et deux de 0,5 kW. On arrête l'irradiation lorsque les prises d'essais, en solution benzénique, ont une fluorescence très atténuée. On évapore à sec sous vide à 20° et lave par un peu d'acétate d'éthyle à — 20°. On purifie par évaporation d'une solution benzénique. Rdt : 60 p. 100. Corps incolore, explose instantanément vers 180°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 74,98 ; H, 5,03. — Tr. : C, 74,82 ; H, 5,20.

Par chauffage progressif sous vide (10^{-3} mm Hg), ce photooxyde se transforme dès 120° en méthoxy-2 anthraquinone, LXIV (rdt : 40 p. 100). Il n'y a pas de dégagement gazeux.

Dimère, $C_{30}H_{24}O_2$. — En solution benzénique saturée, le méthoxy-2 anthracène se dimérise facilement (rdt : 70 p. 100), F_{inst} vers 280°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 86,50 ; H, 5,80. — Tr. : C, 86,39 ; H, 5,83.

Ce dimère se décompose vers 250° en régénérant le méthoxy-2 anthracène.

([53]) C. Liebermann et A. Hagen, *Berichte*, 1882, **15**, 1427 et 1794.
([55]) C. Graebe et H. Bernhard, *Liebigs Annalen*, 1906, **349**, 222.

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3998. — 11-1959.

RECHERCHES SUR LES ORTHONITRATES ET SUR LES ORTHONITRITES DE SODIUM ET DE POTASSIUM (*)

Par Robert KOHLMULLER

INTRODUCTION

En 1938, Zintl et Morawietz (1) faisant réagir l'oxyde de sodium sur le nitrate puis sur le nitrite de sodium, mettent en évidence par analyse radiocristallographique, des composés qu'ils formulent NO_4Na_3 et NO_3Na_3 et nomment orthonitrates et orthonitrites par suite de l'analogie de formules avec les orthophosphates.

Ces mêmes sels sont obtenus par Klemenc et Gutmann (2) par action du sodium métal sur le nitrate et le nitrite dans les proportions de la réaction (pour le nitrate) :

$$10Na + 8NO_3Na \rightarrow 6NO_4Na_3 + N_2.$$

Plus récemment, en 1954, Bergmann et Reshetnikov (3) obtiennent par fusion de l'hydroxyde de sodium et du nitrate, deux composés qu'ils formulent : Na_2HNO_4 et $Na_3H_2NO_5$. NaOH et NO_2Na ainsi que KOH avec NO_3K et NO_2K donnent des composés du même type.

Nous avons fait une étude de ces composés pour préciser les conditions de leur formation, déterminer quelques propriétés et leur structure ionique.

Ce mémoire est en quatre parties. La première traite du mode de préparation des oxydes Na_2O, K_2O, Li_2O. La seconde partie établit les diagrammes thermiques de cristallisation des binaires :

$$NO_3Na — Na_2O_2,\ NO_3Na — Na_2O,\ NO_3Li — Li_2O,$$
$$NO_3K — K_2O,\ NO_2K — K_2O,\ NO_2Na — Na_2O.$$

La troisième partie examine dans quelle mesure l'action de l'anhydride carbonique et celle de l'oxygène permet de différencier les corps obtenus. Par étude cryoscopique en milieu fondu, la nature saline des composés obtenus par analyse thermique est examinée dans la dernière partie.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue en 1959 devant la Commission d'examen.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des oxydes alcalins.

Les méthodes employées sont de plusieurs types et donnent un produit très pur. Rengade (4) qui a préparé le premier les oxydes alcalins purs faisait réagir, sous pression réduite, 3 à 4 cm de mercure, l'oxygène pur et sec sur le métal dont il distillait l'excès en fin de réaction. Cette méthode très sûre ne permet la préparation que de petites quantités d'oxydes.

Zintl et Baumbach (5) font réagir N_3Na sur NO_3Na. L'oxyde produit est très pur, ces deux corps pouvant s'obtenir exempts d'impuretés, mais la réaction est parfois explosive.

L'oxyde de lithium est préparé habituellement par pyrolyse du carbonate à 800° C sous courant d'hydrogène (6) (23). Une méthode plus récente (7) utilise le peroxyde Li_2O_2 que l'on dissocie thermiquement ; ce dernier est obtenu par addition d'eau oxygénée 145 vol. à une solution méthylique de méthylate de lithium.

Signalons un brevet américain (8) relatif à la réduction du peroxyde Na_2O_2 par le sodium. Enfin différents modes de formation procèdent par oxydation du métal alcalin dissous dans l'ammoniac liquide.

L'analyse thermique des mixtes nitrate-oxyde nécessite pour chaque point expérimental plusieurs grammes d'oxyde, sinon les particularités de la cristallisation apparaissent mal.

Les méthodes précédemment décrites sont longues, ou ne donnent qu'une quantité insuffisante de produit. Aussi avons-nous utilisé les suivantes :

Préparation de Na_2O. — La réaction utilisée ici est la réduction du bioxyde par le métal :

$$2Na + Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2O.$$

Le peroxyde employé est le produit du commerce ; il titre 96 Na_2O_2 p. 100, l'impureté est le carbonate CO_3Na_2.

a) **Purification du sodium.** — Le sodium retient des gaz ; celui qui nous a servi était conservé dans une huile minérale. Il était donc nécessaire de le purifier. On peut, pour cela, le distiller, mais il est difficile de le rassembler en grosses quantités, de plus le verre se colore en brun foncé. Nous préférons le chauffer doucement, vers son point de fusion et sous vide permanent puis le couler dans la partie (*b*) du tube labo-

ratoire (fig. 1). Les gaz sont désorbés, les huiles distillent et les impuretés restent collées aux parois de l'ajutage (*a*). L'opération dure environ 30 minutes pour obtenir 20 g de sodium.

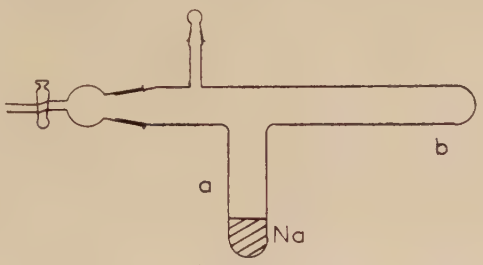


Fig. 1.

b) **Réduction du peroxyde.** — L'appareil ayant servi à la purification est placé verticalement et complété comme l'indique la figure 2. Un tube (*c*) permet d'arrêter les fumées d'oxyde produites lors de la

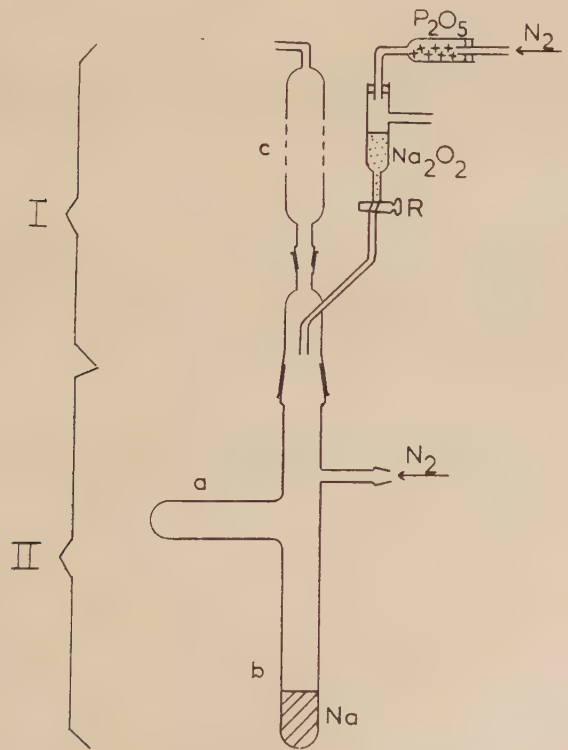


Fig. 2.

réaction. Nous avons essayé tout d'abord un système comportant une série de trois colonnes avec arrosage d'eau en tête. Il n'a pas donné satisfaction par suite des fumées épaisses qui en sortent. Il en est de même si les trois colonnes sont remplies de laine de verre imbibée d'acide sulfurique concentré. On arrive, par contre à arrêter complètement l'oxyde Na_2O formé en l'entraînant par un courant d'azote de 200 cm³/minute, à travers un long tube vertical de longueur 60 cm et de diamètre 5 cm ; l'oxyde Na_2O en tapisse les parois.

Le sodium placé en (*b*) est alors chauffé à 120-130° C ; le robinet R permet au peroxyde de tomber doucement et de se répartir également sur la surface du métal fondu. Il y a incandescence à chaque fois qu'un grain de peroxyde arrive au contact du métal. La quantité de sodium est connue par pesée. Nous faisons réagir une quantité de peroxyde inférieure à celle nécessaire à une réaction quantitative. Quand tout le peroxyde a réagi, le tube II est détaché du reste de l'appareillage ; on y fait le vide et le chauffe à 350° C, le sodium en excès distille. Le produit obtenu, blanc jaunâtre titre 94 p. 100 en Na_2O ; l'impureté étant le carbonate. Ce procédé est susceptible de fournir l'oxyde Na_2O pur si l'on part de bioxyde exempt de carbonate.

Préparation de Li_2O. — Le lithium brûle dans l'oxygène, mais la réaction, violemment exothermique, provoque une élévation de la température allant jusqu'à 1 000° C. Nous modérons la réaction en diluant l'oxygène dans l'argon ; les débits respectifs étant 50 cm³/minute et 250 cm³/minute. Le lithium préalablement décapé dans l'alcool éthylique, est placé dans une nacelle en fer, elle-même à l'intérieur d'un tube de verre Pyrex. Un four à résistance de nichrome chauffe le lithium à 250° C. Le mélange gazeux est alors admis, mais un film d'oxyde se forme immédiatement à la surface du lithium et la réaction s'arrête. On dépose alors à la surface du métal une trace d'eau pour que l'oxydation se poursuive jusqu'à disparition du métal. La trace d'eau détruit localement le voile d'oxyde et permet d'abaisser la température de réaction.

Le dosage est effectué par alcalimétrie, après dissolution dans l'eau d'une quantité pesée d'oxyde et photométrie de flammes pour le lithium. Voici, pour indication, les résultats de deux préparations caractérisant l'intérêt de cette préparation :

Tableau I

Poids de Li mis en jeu	Poids de Li_2O obtenu	Rendement de la préparation	Titre en Li_2O du produit
5,0980 g	9,9182 g	91 p. 100	99,4 p. 100
1,5336	2,9310	89,5 p. 100	99 p. 100

Préparation de K_2O. — Un brevet de la Badische Anilin und Soda Fabrik (9) utilise la réduction du nitrate par le potassium. Cette méthode nous a donné, après distillation du potassium en excès un produit brun rouge qui contient 5 p. 100 de peroxydes. L'appareil décrit pour la préparation de Na_2O était utilisé.

Nous avons préféré employer une méthode qui est une variante de celle mise au point par Rengade : synthèse directe avec réaction modérée par utilisation d'oxygène dilué.

L'appareil utilisé (fig. 3) est décrit par Hérold dans sa thèse sur les hydrures alcalins (10). Le potassium placé en A est distillé dans une nacelle en verre B, le vide étant fait dans l'appareil. La nacelle est ensuite placée en C. On fait rentrer de l'azote pur et on admet par D un mélange air-azote exempt de CO_2. Le métal est alors chauffé vers son point de fusion (70°). Les débits sont respectivement 40 cm³/minute

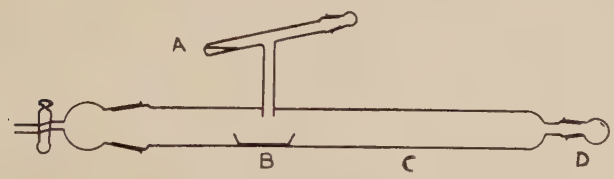


Fig. 3.

pour l'air et 150 cm³/minute pour l'azote, donc environ 5 p. 100 d'oxygène en volume. Pour un pourcentage supérieur, il y a inflammation, d'où oxydation incontrôlable. Ce pourcentage étant respecté, la réaction commence d'elle-même et se poursuit régulièrement, sans inflammation. Le potassium a tendance à sortir de la nacelle pour aller « à la rencontre » de l'oxygène. Il se forme des arborescences en forme de « choux-fleurs » signalées par Rengade. L'admission d'air est stoppée lorsque tout le produit est devenu noir. L'excès de potassium est distillé sous vide à 300° et il reste un produit blanc qui est l'oxyde K_2O. Cet oxyde est conservé en ampoules scellées sous vide et placées à l'abri de la lumière. Nous avons constaté que l'oxyde exposé à la lumière prend une coloration brun vert. Ce même oxyde replacé à l'obscurité et à 60° redevient blanc. Il s'agit vraisemblablement d'une décomposition superficielle photochimique, libérant du potassium avec formation de peroxydes.

Dosage. — La mise en solution de l'oxyde K_2O, même fraîchement préparé, ne peut se faire directement. En effet, la dissolution dans l'eau est brutale avec incandescence et projection de liquide. On observe la formation de très fines gouttelettes brillantes qui ne peuvent être que du métal. Nous avons donc une dissociation partielle, formant du

peroxyde en pourcentages importants et essentiellement variables pour un même échantillon d'oxyde. On a titré jusqu'à 40 p. 100 en peroxydes.

Pour éviter cette réaction parasite, nous avons abaissé la température de dissolution et pour cela dissous l'oxyde dans un mélange eau-33 p. 100 acide sulfurique concentré refroidit à moins 100°. Dans ces conditions, il n'y a plus incandescence et le dosage manganimétrique indique une teneur en peroxydes inférieure à 1 p. 100. Le dosage alcalimétrique donne une teneur en K_2O voisine de 100 p. 100 aux erreurs de dosage près.

Remarque. — Si dans la préparation de K_2O, l'oxydation est poursuivie plus longtemps tout en étant arrêtée alors qu'il reste encore du métal, le chauffage sous vide à 300° ne fait plus distiller de potassium et le produit obtenu, jaune, peut titrer jusqu'à 80 p. 100 KO_2 ; la dissolution du produit ne se fait plus avec incandescence.

Il semble donc que l'oxydation forme, dans un premier stade, KO_2, qui est réduit ensuite par le potassium n'ayant pas réagi.

Pour le montrer, nous avons mis en solution dans l'ammoniac liquide ce produit oxydé, pris avant la distillation du potassium. Ce dernier passe en solution et le dosage de l'insoluble correspond au peroxyde KO_2 pur.

L'oxydation telle que nous la conduisons, dans des conditions différentes de celles faites par Rengade, forme donc du peroxyde qui est ensuite réduit par le potassium en excès.

DEUXIÈME PARTIE

Diagrammes d'équilibre des différents binaires étudiés.

Appareillage et conduite des analyses thermiques. — Les oxydes alcalins sont particulièrement sensibles à l'action de la vapeur d'eau, de l'anhydride carbonique et de l'oxygène. Il est donc indispensable de placer les différents mixtes sous atmosphère contrôlée. Un courant d'azote pur, ou d'argon, passe sur une colonne de toile de cuivre chauffée à 500°, traverse une colonne à potasse puis est desséché sur anhydride phosphorique. Il arrive à la partie inférieure d'un tube en verre Pyrex contenant le creuset et placé dans un four vertical à résistance de nichrome. Le tube de Pyrex est terminé par un rodage muni de deux tubes soudés par où passent l'agitateur et la gaine de couple.

Le creuset employé est en alumine frittée. Vers la fin de notre travail nous avons pu avoir un creuset en zircone frittée qui est bien moins attaqué par les oxydes alcalins. La zircone accuse une perte de poids de moins de 0,5 p. 100 pour la fusion d'un mélange contenant 10 g de K_2O. Dans les mêmes conditions, l'alumine perd 2 p. 100. Tous les métaux essayés : nickel, argent, acier inoxydable, or, tantale, sont très attaqués. La magnésie assez peu attaquée s'est révélée poreuse vis-à-vis du nitrate fondu.

La charge du creuset est de 20 g. Les phénomènes qui marquent la cristallisation sont peu nets, sauf pour les binaires : $NaNO_3$-Na_2O_2, $LiNO_3$-Li_2O. Nous avons essayé des recuits prolongés pour l'établissement des courbes de réchauffement. Mais l'attaque du creuset est alors très importante ce qui modifie les températures de cristallisation et parfois même fait apparaître des anomalies toutes fortuites.

D'autre part, le manque de netteté des accidents de cristallisation peut certainement s'attribuer au fait que les mixtes nitrate-oxyde donnent des verres par refroidissement. En effet, il est bien connu que les mélanges fondus de deux nitrates forment des verres, cas de KNO_3-$Ca(NO_3)_2$ [11]. L'addition d'un oxyde comme K_2O et Na_2O gêne encore la cristallisation. Par exemple, si la concentration en oxyde est supérieure à 50 p. 100, le passage de l'état liquide à l'état solide se produit sans que la courbe de refroidissement en fasse état. Nous avons dû multiplier les analyses thermiques pour permettre le tracé des diagrammes.

La vitesse de refroidissement est constante, 2°6 par minute, pour toute la série d'analyses thermiques relatives à un même système. On évite ainsi les corrections indispensables habituellement pour l'établissement des diagrammes de Tammann.

La température est repérée par un couple platine-platine, rhodium relié à un galvanomètre ; les courbes de refroidissement sont tracées par pointage chaque minute, ou par enregistrement graphique : un suiveur de spot enregistreur Sefram ayant été livré vers la fin de ce travail.

L'agitation mécanique alternative dans le sens vertical est continue pendant la durée du refroidissement.

La gaine de couple et l'agitateur sont en verre.
Les compositions sont données en mol. p. 100.

Système $LiNO_3$ — Li_2O. — Le nitrate de lithium préparé par action de l'acide nitrique sur le carbonate est recristallisé deux fois, il titre alors 99,5 p. 100.

Le diagramme est représenté à la figure 4. Dans la partie expérimentale du diagramme il n'apparaît pas de combinaison. L'eutectique cristallise à 177° ± 2 et 80 Li_2O p. 100. Le diagramme n'a pu être établi

au-delà de 80 p. 100, car il ne nous est plus possible de fondre les mélanges ; la température trop élevée entraîne la décomposition du nitrate (début vers 300°) et la volatilisation de l'oxyde. En effet, dans les conditions habituelles de fusion, sous la pression atmosphérique, l'oxyde de lithium ne semble pas fondre. Certains auteurs (12) (13) indiquent de 1 200 à 1 400° pour la température de fusion, mais en fait dès 700°, il y a émission de fumées se déposant sur toutes les parties froides de l'appareil. Nous pensons que Li_2O n'est pas fusible sous la pression atmosphérique.

Une remarque assez intéressante peut être faite en ce qui concerne la

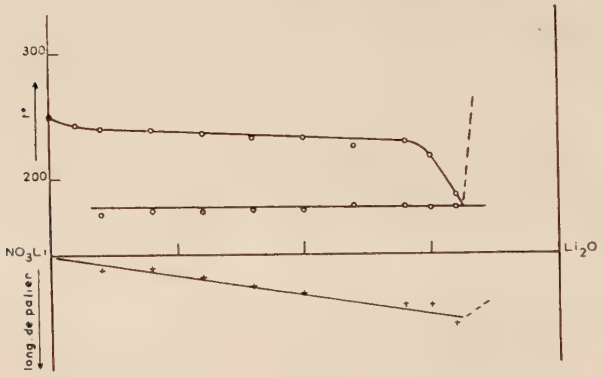


Fig. 4. — Système $LiNO_3$-Li_2O.

branche de liquidus correspondant au dépôt de $LiNO_3$. En effet, l'addition de quantités croissantes d'oxyde au nitrate fondu n'abaisse que de très peu le point de fusion du nitrate pur : 24° d'abaissement pour 70 Li_2O p. 100. L'étude cryoscopique, faite au dernier chapitre, en fournira une explication du moins en ce qui concerne l'abaissement à l'origine, là où la loi de Raoult peut s'appliquer.

Système $NaNO_3$ — Na_2O_2. — Le diagramme est celui de la figure 5. Aucune combinaison n'apparaît. Un palier eutectique se manifeste entre 15 et 90 Na_2O_2 p. 100 vers 240° pour 75 Na_2O_2 p. 100. Le solidus a deux branches, ce qui indique l'existence de cristaux mixtes.

Na_2O_2 fond à 493° d'après nos déterminations ; à cette température le peroxyde n'est pas décomposé, une étude thermogravimétrique d'un mélange équimoléculaire $NaNO_3$ — Na_2O_2 fait apparaître le début de la décomposition vers 550° seulement.

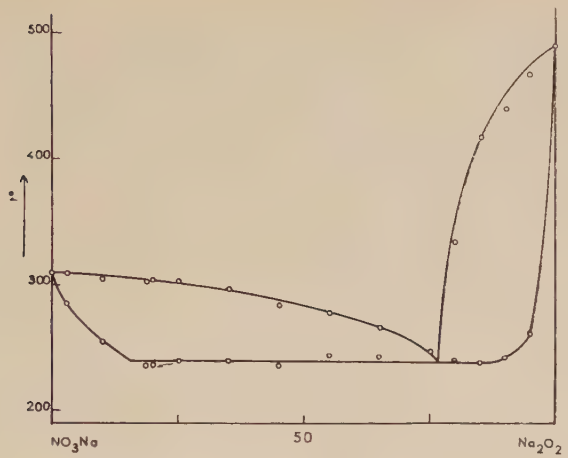


Fig. 5. — Système $NaNO_3$-Na_2O_2.

Système $NaNO_3$ — Na_2O. — Le diagramme est celui de la figure 6. Il fallait tout d'abord s'assurer de l'absence de peroxyde. Le dosage nitrite-peroxyde présente des inconvénients, car la dissolution dans

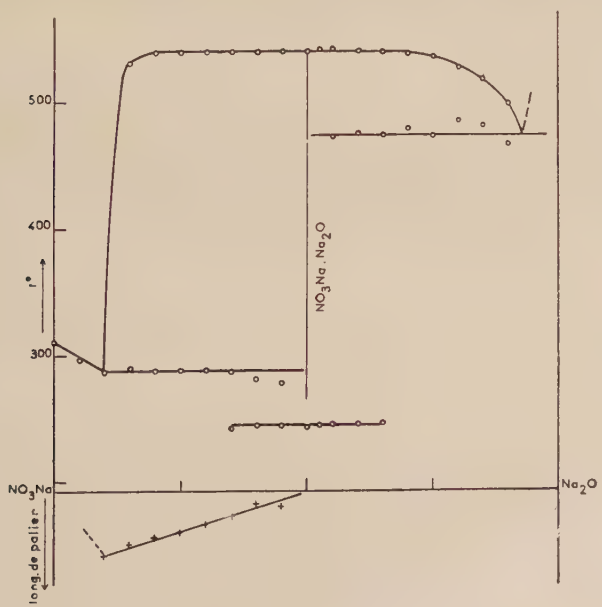


Fig. 6. — Système $NaNO_3$-Na_2O.

l'eau permet l'oxydation du nitrite en nitrate par le peroxyde. Pour doser ce dernier, nous dissolvons le mélange dans une solution d'anhydride arsénieux décinormale en excès avec dosage en retour par l'iode. Dans ces conditions, le dosage du peroxyde est correct. De nombreux essais à blanc nous ont montré la validité de cette méthode.

Le peroxyde n'est pas produit à partir des mélanges $NaNO_3$ — Na_2O au-dessous de 600°. Nous avons donc limité la chauffe à cette température.

Le diagramme manifeste une combinaison correspondant à un rapport équimoléculaire $NaNO_3$, Na_2O. Le diagramme n'est accessible que jusqu'à 90 Na_2O p. 100, au-delà, la cristallisation de l'oxyde n'apparaît pas sur les courbes de refroidissement.

Deux eutectiques se manifestent, l'un correspondant au dépôt de $NaNO_3$ et $NaNO_3$, Na_2O : température 287°, 10 Na_2O p. 100 ; le deuxième est dû à la cristallisation de $NaNO_3$, Na_2O et Na_2O : température 480°, 92,5 Na_2O p. 100. Le liquidus a un maximum vers 540° entre 20 et 72 Na_2O p. 100.

Nous n'avons pas pu établir le diagramme de Tammann dans les régions riches en oxyde de sodium car le palier eutectique est de moins en moins net. Par contre l'eutectique se détermine bien entre 0 et 50 Na_2O p. 100 ; la longueur de palier est minimum pour 50 Na_2O p. 100, ce qui manifeste la cristallisation de la combinaison équimoléculaire $NaNO_3$, Na_2O.

Le liquidus de la combinaison $NaNO_3$, Na_2O comporte un long palier de température situé entre les deux eutectiques. Ce palier s'étend de 20 à 72 Na_2O p. 100. Il s'agit très vraisemblablement d'un phénomène de démixtion.

Nos mesures donnent pour le point de fusion du nitrate de sodium 310°, valeur concordant avec celles indiquées avant nous. L'oxyde de sodium a été chauffé jusqu'à 600° sans qu'il y ait fusion. On doit remarquer qu'à cette température il doit y avoir équilibre :

$$2Na_2O \rightleftarrows Na_2O_2 + 2Na$$

le dosage indiquant un pourcentage important de peroxyde ; d'autre part, l'alumine du creuset très attaquée à cette température, forme un aluminate difficilement fusible.

L'orthonitrate Na_3NO_4 se forme également par réaction entre $NaNO_2$ et Na_2O_2 vers 300-350° (2), mais on ne peut établir le diagramme de cristallisation correspondant. En effet, l'analyse radiocristallographique et les dosages que nous avons effectués prouvent que la réaction :

$$NaNO_2 + Na_2O_2 \rightarrow NaNO_3 + Na_2O$$

est totale. Il y a formation d'orthonitrate si le rapport entre le nitrite et le peroxyde est équimoléculaire. Mais si par exemple, le peroxyde

est en excès, le nitrite passe totalement à l'état de nitrate et le mélange final est constitué de trois phases : Na_2O_2, $NaNO_3$, Na_2O.

Du reste, au chapitre suivant où est exposée une étude thermogravimétrique des différents mixtes étudiés, nous retrouvons et confirmons cette réaction.

Le diagramme de cristallisation $NaNO_3$ — Na_2O comporte entre 35 et 60 Na_2O p. 100 une ligne de transformation dans l'état solide intéressant la structure même de l'orthonitrate. Cette transformation n'apparaît pas sur la courbe de refroidissement du nitrate pur.

Ce composé est un solide jaune très hygroscopique.

Système $NaNO_2$ — Na_2O. — Le diagramme de la figure 7 représente les résultats expérimentaux.

Le diagramme manifeste un point de transition à 424°, 28 Na_2O mol. p. 100. L'eutectique cristallise à 255°, 9 Na_2O mol. p. 100. La longueur du palier eutectique rapportée à l'unité de masse permet de construire le diagramme de Tammann correspondant.

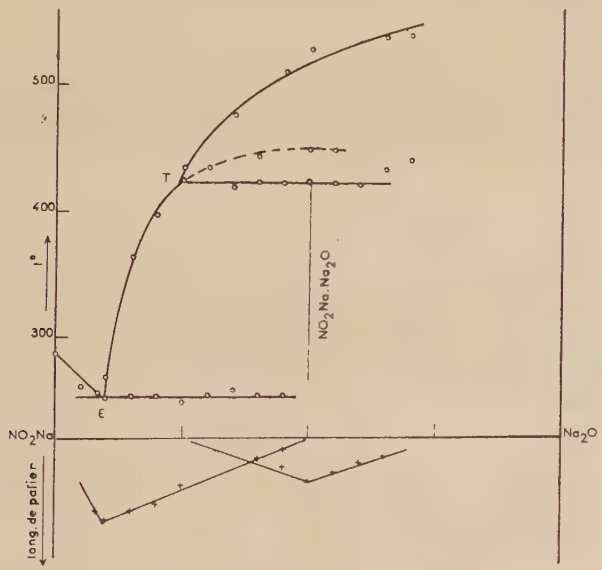


Fig. 7. — Système $NaNO_2$-Na_2O.

Le composé qui subit le phénomène de transition correspond à l'union des deux constituants en proportion équimoléculaire d'après le diagramme de Tammann. Nous verrons que ce composé doit s'écrire Na_3NO_3 ; c'est l'orthonitrite de sodium, orangé, très sensible à la vapeur d'eau.

Le diagramme n'a pu être continué au-delà de 70 Na_2O p. 100 car pour ce binaire, dont la température de première cristallisation est 540°, le nitrite de sodium présente un début de décomposition.

Au-delà de 60 Na_2O p. 100, une branche de solidus correspond à des cristaux mixtes de Na_3NO_3 dans Na_2O.

Certaines courbes de refroidissement, correspondant à des binaires de titre en Na_2O supérieur à 25 p. 100 ne manifestent pas la cristallisation de cet oxyde, mais la première cristallisation est marquée à une température anormalement basse. Les points correspondants permettent de continuer la courbe de cristallisation de l'orthonitrite au-delà du point de transition. L'orthonitrite est alors métastable. La température de fusion métastable de ce sel est voisine de 450°.

Lorsque l'orthonitrite existe comme phase solide métastable, les binaires correspondants donnent deux températures de fin de cristallisation possibles : l'une, à 255°, comme c'est le cas lorsque l'orthonitrite est la phase solide stable ; le binaire titre alors de 24,7 à 50 Na_2O mol. p. 100. Si le titre du binaire dépasse ce dernier, on ne retrouve plus cette température ; la fin de la cristallisation se situe au voisinage de 420°.

Système KNO_3 — K_2O. — Les résultats expérimentaux permettent de tracer le diagramme de la figure 8.

Nous avions pensé étudier le binaire KNO_3 — K_2O_2, mais K_2O_2

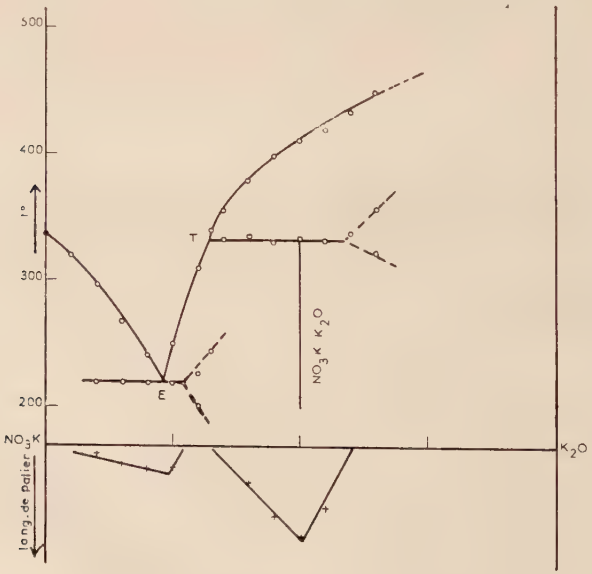


Fig. 8. — Système KNO_3-K_2O.

dès 400°, donne de l'oxyde K_2O en perdant de l'oxygène (14) par réaction équilibrée :

$$K_2O_2 \leftrightarrows K_2O + 1/2O_2.$$

Le diagramme montre un point de transition T, 332° et 33 K_2O p. 100 et un eutectique, 220°, 23 K_2O p. 100. Cet eutectique se manifeste pour les binaires de composition comprise entre 5 et 35 K_2O p. 100. Le diagramme de Tammann relatif au palier de transition indique un effet thermique maximum correspondant à l'union des deux constituants en proportion équimoléculaire. C'est l'orthonitrate de potassium K_3NO_4, brun rouge, très hygroscopique.

Des cristaux mixtes existent au point d'eutexie et au point de transition dont les limites respectives sont : 27,5 à 50 K_2O p. 100 et au-delà de 60 p. 100 vers les fortes concentrations en K_2O.

A partir de 70 K_2O p. 100, il n'est pratiquement plus possible d'obtenir des indications nettes sur la cristallisation. Le creuset est attaqué par l'oxyde, de plus, à cette température, le peroxyde est produit par réduction du nitrate avec équilibre :

$$KNO_3 + K_2O \leftrightarrows KNO_2 + K_2O_2.$$

Cependant, la formation du nitrite par thermolyse du nitrate ne commence qu'à 650°.

Système KNO_2 — K_2O. — Le nitrite utilisé est un produit commercial, il contient environ 10 p. 100 de carbonate. Après trois recristallisations dans l'eau le sel titre 96 $NaNO_2$ p. 100 et fond à 427°. Une quatrième recristallisation n'augmente la pureté que dans de très faibles proportions : moins de 1 p. 100. Cette difficulté d'obtenir un sel pur, conduit à des températures de fusion essentiellement variables selon les auteurs. Bureau (15) préparant KNO_2 par action des gaz d'oxydation catalytique de l'ammoniac sur une solution concentrée d'hydroxyde, donne pour point de fusion 441°.

Le diagramme de cristallisation du binaire KNO_2 — K_2O est celui de la figure 9.

Ici encore, un palier de transition apparaît, température : 350°. Mais le point de transition a la particularité de se trouver à 50 K_2O p. 100, ce qui correspond à la composition même du corps subissant la transition KNO_2, K_2O. Ce corps est à la limite de la fusion congruente.

L'eutectique cristallise pour 27,5 K_2O p. 100 à 288°. Le diagramme n'est pas poursuivi au-delà de 65 K_2O p. 100, la cristallisation de l'oxyde n'apparaissant pas sur les courbes de refroidissement.

Signalons que pour les diagrammes $KNO_3 - K_2O$, $KNO_2 - K_2O$, l'extrapolation de la branche du liquidus correspondant au dépôt de K_2O situe le point de fusion de l'oxyde vers 500°. Cette température n'est pas accessible directement.

Les diagrammes de Tammann, tracés pour le palier eutectique et le palier de transition précisent d'une part l'eutectique et d'autre part l'existence du composé KNO_2, K_2O orthonitrite de potassium.

La netteté de la branche du liquidus correspondant au dépôt de KNO_2 permet de déterminer une constante cryoscopique du nitrite. Nous considérons que le corps en solution ici dans KNO_2 est l'ortho-

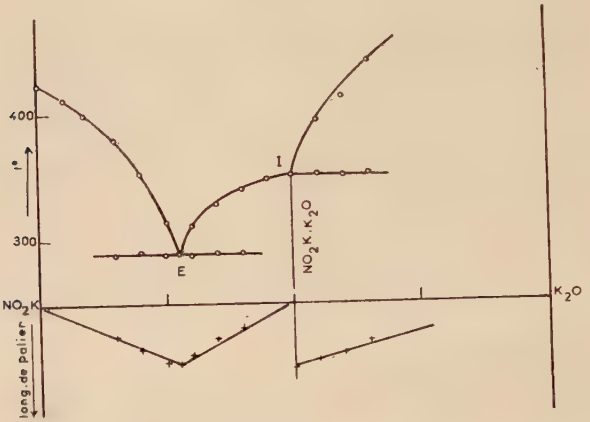


Fig. 9. — Système KNO_2-K_2O.

nitrite K_3NO_3. La tangente à l'origine pouvant être tracée avec précision, l'application de la loi de Raoult donne une constante K égale à 184 ; la quantité de soluté étant rapportée à 100 g de solvant. C'est la constante cryoscopique vraie du nitrite de potassium si le solvant cristallise individuellement et si l'orthonitrite ne donne qu'un ion différent de ceux de KNO_2.

Nous n'avons pu déterminer expérimentalement la constante cryoscopique du nitrite de potassium, les sels pouvant être mis en solution formant des cristaux mixtes avec le nitrite. La loi de Raoult peut s'appliquer en faisant intervenir dans le pourcentage du soluté, la quantité de cristaux mixtes formés. Aux concentrations de l'ordre de 1 g p. 100, seule une analyse du corps de fond peut le donner. Nous n'avons pu faire cette expérience.

TROISIÈME PARTIE

Caractérisation des orthonitrates et des orthonitrites.

Nous venons de voir que l'établissement des diagrammes d'équilibre thermique nous a permis de conclure à l'existence de quatre composés formés équimoléculairement entre le nitrate ou le nitrite de sodium ou de potassium et leurs oxydes :

$$NaNO_3,\ Na_2O\ ;\ NaNO_2,\ Na_2O\ ;\ KNO_3,\ K_2O\ ;\ KNO_2,\ K_2O.$$

Nous cherchons, dans ce chapitre, à les distinguer chimiquement des deux corps qui les engendrent.

Une étude en solution semblait s'imposer. Mais tous les solvants des nitrates ou des nitrites — eau, alcool éthylique, alcool méthylique, pyridine, hydrazine, acétone, méthylamine, entre autres — réagissent avec les orthonitrates ou les orthonitrites. L'ammoniac liquide seul peut être utilisé.

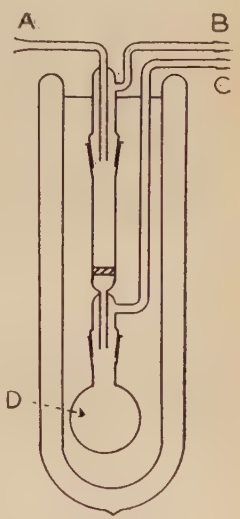


Fig. 10.

Essai de solubilisation dans l'ammoniac liquide. — L'appareil est représenté par la figure 10. Le produit à étudier est placé sur la pastille de verre fritté servant, après la solubilisation, à filtrer la solution dans le ballon D. Le tout est plongé dans un vase Dewar contenant un mélange réfrigérant acétone-air liquide, réglé pour maintenir la température à — 50° C. L'ammoniac arrivant en A doit être parfaitement sec. On le fait passer sur deux colonnes de fils de sodium et une de potasse. Un courant d'azote convenablement réglé, arrivant par C évite la filtration anticipée de l'ammoniac liquide. L'ammoniac vapeur sort par B.

Lorsque le contact entre le composé et l'ammoniac liquide a été jugé suffisant, en général quatre heures dans nos expériences, le courant d'ammoniac est interrompu et remplacé par un courant d'azote, B étant fermé par un rodage. La surpression ainsi créée au-dessus du liquide assure la filtration.

Les essais effectués sur les orthonitrates et orthonitrites de potassium et de sodium nous ont conduits aux mêmes conclusions.

A titre d'exemple, voici les divers contrôles faits sur l'orthonitrate de potassium.

Avec le dispositif utilisé, il faut une heure pour faire passer en solution 500 mg de nitrate de potassium. L'orthonitrate de potassium reste quatre heures en présence d'ammoniac liquide.

Après filtration, l'appareil est sorti du mélange réfrigérant et l'ammoniac s'évapore. Le filtrat, évaporé, ne laisse généralement aucun résidu.

Il en résulte que l'orthonitrate de potassium est insoluble dans l'ammoniac liquide et qu'il reste inaltéré à son contact. Si l'orthonitrate se comportait comme un mélange de nitrate et d'oxyde, le nitrate passerait en solution et l'oxyde réagirait en donnant de la potasse, soluble, et de l'amidure, insoluble (4).

$$K_2O + NH_3 \rightarrow KOH + KNH_2.$$

Cette expérience simple établit donc l'individualité chimique du composé K_3NO_4 et son inertie envers l'ammoniac liquide.

Nous avons vérifié par ailleurs que l'orthonitrate est bien resté inaltéré malgré son séjour dans l'ammoniac liquide en le reprenant par l'eau et en dosant dans la solution obtenue l'azote et l'alcalinité.

Un résultat analogue est vérifié pour Na_3NO_4.

Les composés obtenus antérieurement par réaction entre nitrite de sodium ou de potassium et Na_2O ou K_2O, comme les orthonitrates, sont insolubles dans l'ammoniac liquide et y restent inaltérés. Ils se comportent donc différemment des mélanges nitrite-oxyde qui les ont formés.

Remarque. — Certaines expériences montrent après filtration et évaporation, la présence d'un léger résidu soluble dans l'eau et contenant des ions $K^+NO_3^-$ et OH^-. Ce résidu correspond à moins de 1 p. 100 de l'orthonitrate mis en jeu.

Il est probable qu'au cours des manipulations, une très faible hydrolyse due à des traces de vapeurs d'eau introduites fortuitement, ait décomposé une petite fraction de l'orthonitrate.

Contrairement à l'ammoniac liquide, l'alcool méthylique dédouble les orthonitrates et orthonitrites en nitrate et nitrite, l'oxyde donnant le méthylate correspondant.

Thermolyse. — Le produit est chauffé sous courant de gaz inerte azote ou argon, avec un échauffement de 150° par heure.

Voici les températures de début de décomposition des nitrates et des nitrites dans ces conditions :

$$NaNO_3 \sim 700°$$
$$NaNO_2 \sim 550°$$
$$KNO_3 \sim 700°$$
$$KNO_2 \sim 640°.$$

Les composés K_3NO_3, K_3NO_4, Na_3NO_3, Na_3NO_4 ne se distinguent pas de KNO_2, KNO_3, $NaNO_2$ et $NaNO_3$ par leur courbe thermogravimétrique. Cela ne surprend pas pour les deux orthosels de potassium qui donnent un phénomène de transition à une température inférieure à celle de thermolyse commençante des nitrites et nitrates correspondants. Le même phénomène est aussi normal pour Na_3NO_3 qui est à la limite de la fusion congruente. Il est, par contre, assez surprenant pour Na_3NO_4 qui est fusible à 540°. On doit admettre dans ce cas, que l'orthonitrate de sodium perd son individualité entre 540° et 700°.

Action du gaz carbonique. — Les oxydes K_2O et Na_2O donnent le carbonate bimétallique, en se différenciant cependant. L'oxyde de potassium réagit à 70° et la fixation d'une molécule de CO_2 est presque immédiate (fig. 11).

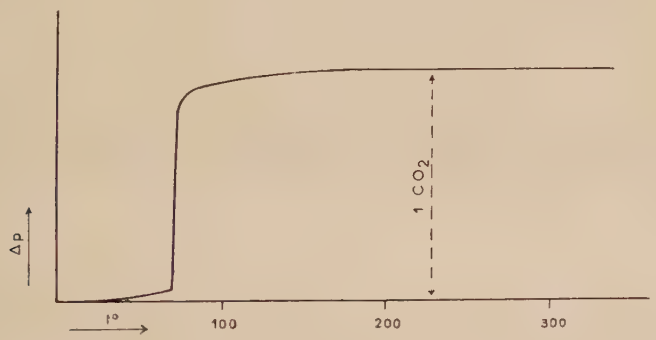


Fig. 11. — Action de CO_2 sur K_2O.

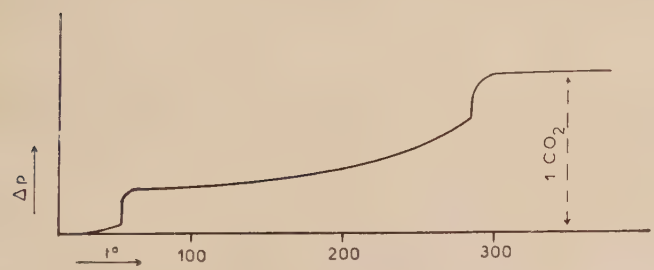


Fig. 11 *bis*. — Action de CO_2 sur Na_2O.

L'oxyde de sodium fixe CO_2 en deux temps (fig. 11 *bis*). Une première étape correspond sans doute à la formation d'une couche superficielle de carbonate, à 50° environ. Cette couche augmente régulièrement

jusqu'à 275°, où l'on observe une carbonatation rapide et totale pour la formation de Na_2CO_3.

Les orthonitrites et orthonitrates de sodium donnent une courbe ayant la même allure que celle de Na_2O. On peut en conclure que l'anhydride carbonique détruit ces composés. L'action de CO_2 à 15°, ne fait apparaître que le premier stade : formation d'une couche superficielle. Après 24 heures de passage de CO_2, la fixation se stabilise en laissant de l'oxyde non carbonaté.

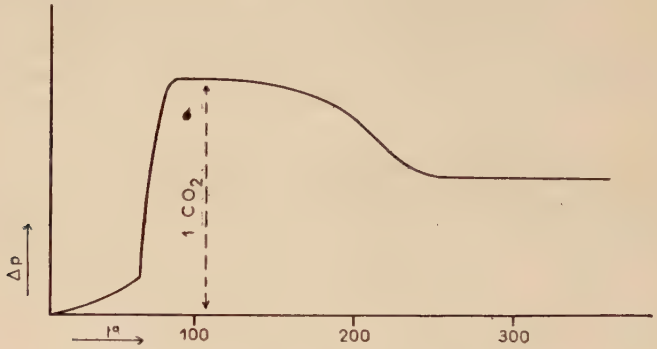


Fig. 12. — Action de CO_2 sur K_3NO_4.

K_3NO_3 et K_3NO_4 se comportent d'une manière toute autre de la précédente. Une molécule d'orthonitrate fixe à 70° une molécule de CO_2 (fig. 12) ; une perte de poids s'observe de 170° à 260°. A partir de cette température le poids reste constant.

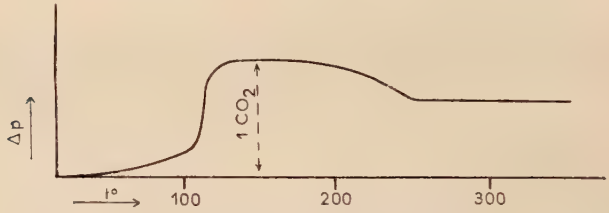


Fig. 13. — Action de CO_2 sur K_3NO_3.

L'orthonitrite de potassium donne une courbe ayant la même allure que celle de K_3NO_4 (fig. 13) : fixation rapide d'une molécule de CO_2 par molécule d'orthosel suivie d'une perte de poids.

Cette perte de poids est due à la mise en liberté de 1/2 O_2 par mole.

Ainsi donc, l'action du gaz carbonique, à 170°, distingue les éléments sodium et potassium par leurs orthonitrites et orthonitrates.

Na_3NO_3 et Na_3NO_4 se comportent comme des mélanges de Na_2O et $NaNO_2$ ou Na_2O et $NaNO_3$. Le gaz carbonique détruit donc ces orthosels à température relativement basse ; il laisse un mélange de carbonate bimétallique et de nitrite ou de nitrate. K_3NO_3 et K_3NO_4 fixent aussi une mole de CO_2 par mole, mais le produit résultant n'est plus un mélange de carbonate et de nitrite ou de nitrate.

Un tel mélange est, en effet, inerte au CO_2 dans les conditions considérées ; tandis que le produit de la carbonatation des orthosels de potassium manifeste une perte d'un atome d'oxygène par molécule de K_3NO_3 ou K_3NO_4.

La perte d'oxygène est évitée, c'est-à-dire que le produit garde un poids constant, si on le maintient à partir de 170° sous courant d'oxygène.

Cette perte d'oxygène a été vérifiée par fixation sur du cuivre divisé déposé sur terre d'infusoires.

Remarque. — Le produit obtenu par fixation de CO_2 sur les orthonitrites ou les orthonitrates de sodium ou de potassium ne manifeste dans son spectre de rayons X que les raies du nitrite ou celles du nitrate.

Action de l'oxygène. — 1) Sur Na_2O et K_2O. — L'oxyde de sodium fixe l'oxygène pour donner le peroxyde ; la réaction démarre rapidement

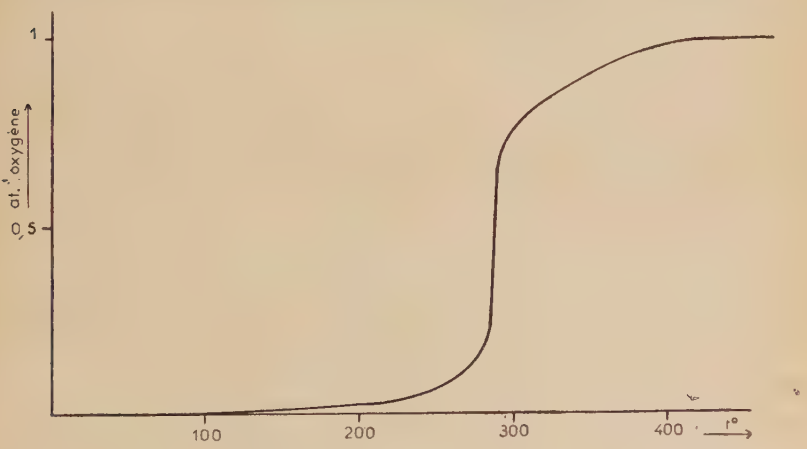


Fig. 14. — Action de O_2 sur Na_2O.

à 265° et se termine à 370° (fig. 14). K_2O se comporte différemment. L'augmentation de poids est beaucoup plus lente et elle est suivie d'une diminution (fig. 15).

Il existe deux peroxydes de potassium accessibles très facilement :

K_2O_2 et KO_2. On passe de l'un à l'autre par une réaction réversible. Le maximum de la courbe, très arrondi, se situe vers 350°. C'est l'indice d'un phénomène de sens opposé au premier. Ce maximum correspond à l'équilibre ci-dessus. Le point A obtenu en prolongeant les branches ascendantes et descendantes de la courbe correspond à la fixation par K_2O de trois atomes, c'est-à-dire à la formation de $2KO_2$ (1).

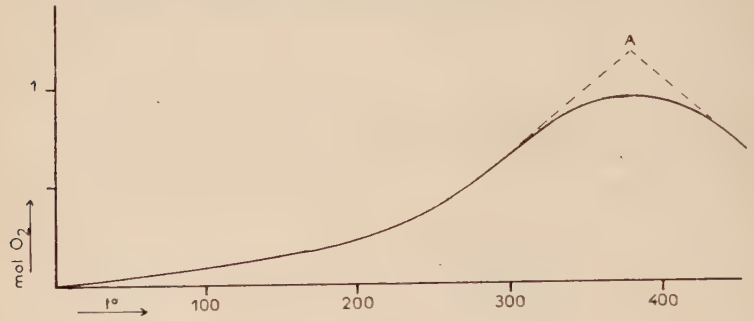


Fig. 15. — Action de O_2 sur K_2O.

2) **Sur les orthosels de sodium.** — *a)* Avec l'orthonitrate de sodium, on observe une augmentation de poids dès 270°, qui se poursuit jusque vers 370°. A ce moment, un atome d'oxygène a été fixé par mole de Na_3NO_4. Cet orthosel ne se distingue pas à ce point de vue de Na_2O.

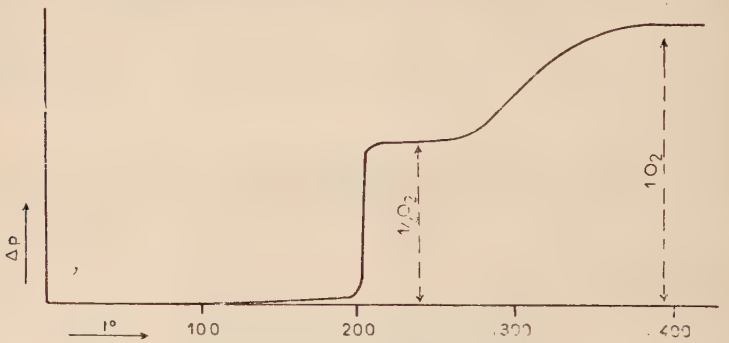


Fig. 16. — Action de O_2 sur Na_3NO_3.

b) L'orthonitrite de sodium Na_3NO_3 fixe deux atomes d'oxygène par mole, en deux étapes, avec palier intermédiaire de 200° à 280°. L'augmentation de poids commence à 190° et est terminée à 385° (fig. 16).

(1) Ce peroxyde a été écrit longtemps, sans raison comme dimère K_2O_4. On sait maintenant que seul le monomère est connu. L'oxyde KO_2 comporte l'anion (O-O) $^-$ avec longueur de liaison 1,30 Å et paramagnétisme (22).

Un mélange équimoléculaire de nitrite et de monoxyde de sodium fixe l'oxygène en donnant une courbe très voisine de la précédente. Par ailleurs, un mélange équimoléculaire de nitrite et de bioxyde de sodium, ne fixe qu'un atome d'oxygène et la fixation ne commence qu'à 230°.

Par suite, l'orthonitrite Na_3NO_3 ne se distingue pas d'un mélange $NaNO_2 + Na_2O$ pour la fixation de l'oxygène libre. Tout se passe comme s'il se formait, dans un premier stade, le bioxyde, mais ce bioxyde n'apparaît pas aux rayons X qui révèlent le nitrate. Il faut donc admettre qu'il est consommé pour oxyder le nitrite :

$$NaNO_2 + Na_2O_2 \rightarrow NaNO_3 + Na_2O.$$

Cette réaction dans l'état solide, non détectée par la courbe thermogravimétrique — en tant qu'elle se fait sans variation de poids — semble n'intervenir qu'après la formation quantitative du bioxyde. Cela expliquerait le palier ; mais il faut envisager une différenciation entre Na_2O formé par cette réaction et Na_2O provenant de l'orthonitrite quant à la sensibilité à l'oxydation, qui n'intervient alors qu'à partir de 280°.

Cette différenciation peut être l'indice d'une certaine liaison entre $NaNO_3$ et Na_2O, relativement solide puisque l'oxygène passe sans se fixer jusqu'à 280°.

3) **Sur les orthosels de potassium.** — *a)* K_3NO_4. Débutant assez rapidement, à 190°, la fixation d'oxygène cesse à 230° et la courbe (fig. 17) reste en palier jusqu'à 300°. Une perte de poids intervient alors ;

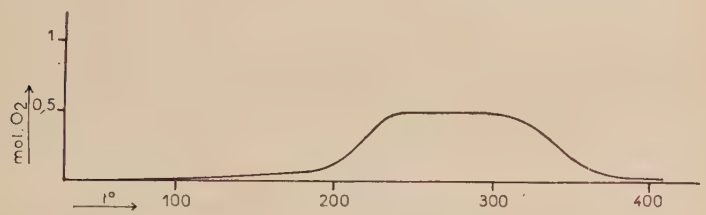


Fig. 17. — Action de O_2 sur K_3NO_4.

elle est égale à l'augmentation antérieure. On observe successivement la fixation puis le dégazage d'un atome d'oxygène en partant d'une mole de K_3NO_4.

A température constante, 15°, la fixation d'oxygène sur K_3NO_4 s'observe, mais n'est pas suivie d'un dégazage.

Le produit provenant de la fixation d'un atome d'oxygène par mole de K_3NO_4 repris par l'eau ne manifeste pas de caractère peroxyde au permanganate.

Il nous semble peu indiqué de le considérer comme dû à une absorption de gaz qui serait considérable d'autant plus qu'il subsiste de 230°

à 300°. On peut penser à une forme saline du type K_3NO_5 correspondant à la formule :

$$\left[{}^{-}O-(O=O)-N\begin{matrix}O^{-}\\ \\ O^{-}\end{matrix}\right]\begin{matrix}K^{+}\\ K^{+}\\ K^{+}\end{matrix}$$

b) L'orthonitrite K_3NO_3 se comporte d'une manière analogue à celle de l'orthonitrate K_3NO_4 : fixation d'oxygène, suivie de dégazage, avec palier intermédiaire ; mais la moitié seulement de l'oxygène qui a été fixé est ensuite libéré. On fixe ici deux atomes d'oxygène et on en dégaze un seul (fig. 18.)

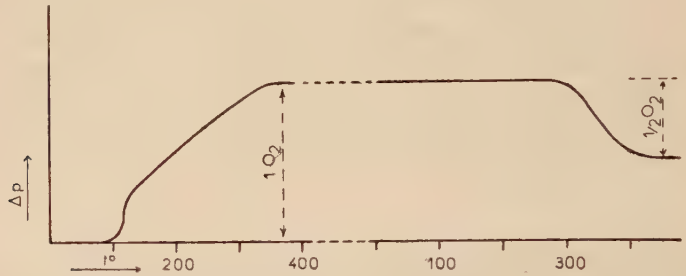


Fig. 18. — Le produit ayant fixé deux atomes d'oxygène a été refroidi jusqu'à 20° puis réchauffé sous courant d'oxygène. Il n'y a pas de variation de poids (courbe pointillée).

La fixation revient à former le même produit que précédemment : K_3NO_5 pour lequel on retrouve un domaine de stabilité thermique comparable au précédent : 230° à 300°. Le dégazage, qui résulte d'une élévation de température, s'arrête au même sel K_3NO_4 que précédemment, sans revenir au produit de départ : K_3NO_3.

En conclusion, orthonitrites et orthonitrates de sodium, se distinguent de ceux de potassium.

Les premiers — ceux de sodium — se comportent comme les mélanges équimoléculaires de nitrate, ou nitrite et de monoxyde.

Les seconds conduisent, par fixation d'un atome d'oxygène pour l'orthonitrate et de deux atomes d'oxygène pour l'orthonitrite, à K_3NO_5, stable de 230° à 300° au moins, sous courant d'oxygène d'une atmosphère. K_3NO_5 perd un atome d'oxygène à partir de 300° et laisse K_3NO_4 qui subit peu après un phénomène de transition passant inaperçu à la thermobalance.

QUATRIÈME PARTIE

Étude cryoscopique.

Les orthonitrites et les orthonitrates de sodium ou de potassium ayant été manifestés par l'établissement des diagrammes d'équilibre thermique liquide $\leftrightarrows$ solide, il importait de préciser leur état moléculaire. Nous avons utilisé à cet effet la cryoscopie.

L'eau décomposant ces corps, les solvants organiques utilisables en cryoscopie — formamide, nitrobenzène, benzène, camphre, bromoforme — ne les dissolvant pas, nous avons choisi les sels fondus. Le choix en est assez limité de par la nécessité d'un point de fusion suffisamment bas, puisque les orthosels sauf Na_3NO_4 présentent le phénomène de transition entre 320° et 430°.

Le nitrate de lithium répond aux exigences d'un bon solvant cryoscopique : température de fusion bien définie, 250°, sel facile à purifier par recristallisation de ses solutions aqueuses, sel fondu très mobile, ce qui assure facilement l'établissement des équilibres, stabilité thermique suffisante, plusieurs mesures pouvant être faites sans que l'on ait à craindre un début de décomposition. Les abaissements cryoscopiques provoqués par l'addition d'un corps étranger soluble sont suffisamment importants pour permettre une bonne précision.

Rappelons brièvement les lois générales de la cryoscopie.

La loi de Raoult permet d'atteindre la masse moléculaire d'un corps dissous dans un solvant. Si le corps dissous est un électrolyte donnant n ions, l'abaissement molaire limite — c'est-à-dire la valeur de $\frac{\Delta t}{m}$, m = molarité, quand m tend vers zéro — sera n fois la valeur de la constante cryoscopique K. Cette dernière est donnée par la formule de Van't Hoff : $K = \frac{RT^2}{J\,1000\,L_0}$, T, température absolue de fusion et L_0 chaleur de fusion, en calorie par gramme, du solvant.

Cette loi s'applique très bien aux solvants que constituent les sels fondus. Dans le cas où le solvant peut être considéré comme un électrolyte plus ou moins dissocié en ions, Stortenbeker (16) a établi la loi dite « de l'ion commun ». Seuls produisent des abaissements cryoscopiques, les ions non communs à ceux du solvant ; l'abaissement molaire limite est alors respectivement simple, double, triple... suivant que le corps dissous possède un, deux, trois... ions différents de ceux du solvant.

Des calculs thermodynamiques confirment cette loi, rigoureuse seu-

lement comme celle de Raoult, à la limite, c'est-à-dire lorsque la molarité est nulle.

Ce travail utilise de plus l'eutectique nitrate de lithium-nitrate de potassium comme solvant cryoscopique.

H. Muller, en 1937 (17), a étendu les lois de la cryoscopie aux eutectiques binaires glace-sel. L'eutectique est obtenu en ajoutant à de l'eau refroidie à 0° une quantité de sel supérieure à celle qui lui correspond. Le bain est refroidi et la température de cristallisation déterminée en traçant la courbe de réchauffement. Après fusion de l'eutectique, l'excès de sel anhydre subsiste constituant le « corps de fond ». La composition de l'eutectique est alors déterminée par prélèvement de la phase solution suivi de dosage. Elle est rapportée à 100 g d'eau.

La cryoscopie a été faite encore dans les binaires salins à point de transition — $NaSO_4$, $10H_2O$ — et aussi dans les hydrates salins à fusion congruente $CaCl_2$, $6H_2O$.

Enfin Darmois et ses élèves (18) ont fait les premières cryoscopies à haute température, cryolithe fondue : 1 006°.

Contrairement à ces divers solvants cryoscopiques, les eutectiques de deux sels n'ont pratiquement pas été utilisés. Notons cependant un travail tout récent (19) ; il concerne la cryoscopie de :

$$La_2O_3,\ ThO_2,\ Al_2O_3,\ B_2O_3\ ,GeO_2,$$

dans l'eutectique NaF-cryolithe, qui fond à 885°.

L'eutectique $LiNO_3$ — KNO_3 est particulièrement favorable, pour le problème qui nous préoccupe, en raison de son point de fusion très bas : 127° et de la nature de ses ions. Il s'agit en effet de détecter la présence dans les orthonitrates d'un ion différent du nitrate NO_3^- ; de plus, ce solvant a un cation commun avec les orthosels de potassium.

Ce n'est dans ce travail qu'un auxiliaire. Nous n'avons donc pas procédé à une étude particulière à son sujet.

I. **Appareil.** — Toutes nos expériences ont été faites dans le verre. Nous pouvions craindre que nos composés ne l'attaquent. Mais différentes mesures effectuées sur un même mixte fondu se sont montrées parfaitement reproductibles ; le dosage après refroidissement confirme la parfaite conservation du mélange salin.

Le tube à cryoscopie est placé à l'intérieur d'un deuxième tube. Ce dernier est placé dans un four électrique à enroulement (fig. 19). L'espace entre ce tube et le four est rempli de sable.

La vitesse de refroidissement des mixtes fondus doit en effet être suffisamment lente pour que le palier de cristallisation soit rectiligne et observé à sa vraie valeur. Si cette vitesse est trop grande, il ne peut y avoir équilibre thermique au moment de la cristallisation, et les indications thermométriques sont faussées.

D'autres paramètres doivent être toujours rigoureusement les mêmes,

avec agitation suffisamment rapide pour permettre l'homogénéité surtout au début de la cristallisation. Avec ce dispositif, et pour nos systèmes, le réchauffement des mélanges solides est moins favorable que le refroidissement des systèmes liquides car le gradient thermique entre la paroi du cryoscope et l'extrémité du couple thermoélectrique est très important. On obtient alors une courbe sur laquelle la fusion commençante se distingue mal.

Position du couple dans la solution, quantité de solvant, position du cryoscope dans le four doivent être toujours les mêmes. Si toutes ces conditions sont réalisées, les paliers de cristallisation sont très bons et leur durée peut atteindre dix minutes avec les quantités mises en jeu.

Le principal inconvénient rencontré est la surfusion. Si elle est importante, la température détectée est trop basse. Cette surfusion, négligeable pour $LiNO_3$ — moins de 1/25° — est relativement grande pour l'eutectique $LiNO_3$—KNO_3, quelques degrés. On y remédie en ensemençant par une très faible quantité de cristaux d'eutectique cristalisé.

La température est repérée par un couple platine-platine, rhodium, avec mesure de la f. é. m. par un potentiomètre A. O. I. P. alimenté par deux piles de f. é. m. totale 2,9 V et « taré » par un élément Weston.

Une échelle placée à deux mètres du galvanomètre relié au potentiomètre, permet d'apprécier le 1/2 mm, soit le 1/50°.

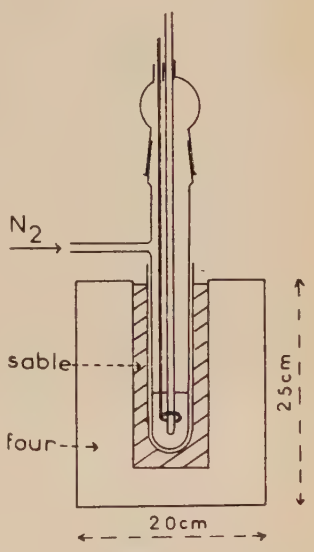


Fig. 19.

Au moment de la cristallisation, le potentiomètre est bloqué sur la f. é. m. du couple à cette température. Le potentiomètre permet de faire varier cette f. é. m. de 40 μV, par exemple, ce qui se traduit par un déplacement du spot sur l'échelle graduée. Une table d'étalonnage du couple donne la variation de température correspondante d'où l'on déduit l'étalonnage de l'appareil, indiqué ci-dessus.

Les vitesses de refroidissement sont respectivement de 0°8 par minute pour le nitrate de lithium et de 0°6 par minute pour l'eutectique $LiNO_3$ — KNO_3.

II. **Cryoscopie dans** $LiNO_3$ (fig. 20). Tableau II. — On utilise 20 g de ce solvant. Les quantités de sels ajoutés sont exprimées en grammes pour 100 g de solvant.

Nous devons tout d'abord déterminer la constante cryoscopique du nitrate de lithium qui n'est pas connue.

Un premier groupe de sels dissous, nitrate de potassium, nitrate de sodium, chlorure de lithium, donne le même abaissement à l'origine : K = 60. L'abaissement est double, K = 118, pour le chlorure de sodium ; il est triple K = 179, pour le chlorure de baryum.

Les trois premiers sels ont un ion commun avec $LiNO_3$. NO_3^- et Li^+ respectivement ; le nitrate de lithium est donc dissocié en deux ions,

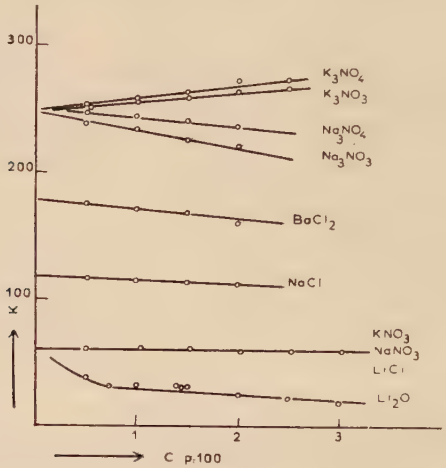


Fig. 20. — Cryoscopie dans $LiNO_3$ fondu.

NO_3^- et Li^+ et sa constante cryoscopique est K = 60 ± 1. Ce nombre, porté dans la formule de Van't Hoff permet de déterminer la chaleur de fusion de $LiNO_3$: L_0 = 91 cal. par gramme.

Les orthonitrites et les orthonitrates de sodium ou de potassium conduisent pour ce même solvant — $LiNO_3$ — à un abaissement moléculaire à l'origine de 247, qui est donc très voisin de 4 × 60. Ce résultat implique la formation de quatre ions différents de Li^+ et NO_3^-.

Il s'accorde avec deux possibilités :

1) Existence d'un ion NO_4^{---} ou NO_3^{---}, ce qui implique l'existence de l'orthonitrate ou celle de l'orthonitrite, avec dissociation complète :

$$Na_3NO_4 \rightarrow NO_4^{---} + 3\ Na^+$$
$$K_3NO_4 \rightarrow NO_4^{---} + 3\ K^+$$
$$Na_3NO_3 \rightarrow NO_3^{---} + 3\ Na^+$$
$$K_3NO_3 \rightarrow NO_3^{---} + 3\ K^+.$$

Tableau II

Mesures cryoscopiques dans $LiNO_3$ *fondu et dans l'eutectique* $LiNO_3$ — KNO_3.

$LiNO_3$				$LiNO_3$ — KNO_3		
	p (mg)	$\Delta t°$	K		$\Delta t°$	K
	100	0,30	60,5		1,03	153
	200	0,58	58,5		2,02	151
KNO_3	300	0,86	58	KCl	2,98	148
M = 101	400	1,19	60,1	M = 74,5	3,85	143,5
	500	1,48	59,8		4,76	142
	600	1,78	60		5,6	139
	100	0,35	59,5		0,87	148
	200	0,71	60,3		1,68	143
$NaNO_3$	300	1,08	61,2		2,44	138
M = 85	400	1,39	59,1		2,95	128
	500	1,74	59,2		3,53	121
	600	2,05	58		4,00	113
	100	0,73	62		1,79	152
	200	1,41	60		3,44	146
LiCl	300	2,04	58		5,00	142
M = 42,5	400	2,88	61		6,3	134
	500	3,47	59		7,75	132
	600	4,34	61,5		—	—
	100	0,99	116		2,58	302
NaCl	200	1,95	114		5,1	298
M = 58,5	300	2,88	112		7,53	294
	400	3,8	111		9,3	280
	100	0,42	175		1,12	468
$BaCl_2$	200	0,82	171		2,13	464
M = 208,3	300	1,21	168		3,2	464
	400	1,53	159,5		4,42	460
	100	0,84	247		2,19	644
Na_3NO_4	200	1,66	244		4,41	647
M = 147	300	2,45	240		6,65	656
	400	3,21	236		8,87	652
	100	0,91	238		2,48	649
Na_3NO_3	200	1,78	233		5,04	660
M = 131	300	2,46	225		7,6	664
	400	3,36	220		10,4	680
	100	0,65	254		1,23	480
	200	1,32	257		1,26	246
K_3NO_4	300	2,02	263		1,08	140
M = 195	400	2,8	273		1,37	134
	500	3,5	273		1,54	120

	$LiNO_3$			$LiNO_3 - KNO_3$		
	p (mg)	$\Delta t°$	K		$\Delta t°$	K
K_3NO_3 M = 179	100	0,70	251		1,32	474
	200	1,44	258		2,75	492
	300	2,18	260		4,26	508
	400	2,95	264		5,92	530
	500	3,70	265		7,5	536
Li_2O M = 30	100	0,62	37,2			
	136	0,70	30,9			
	200	1,13	34			
	268	1,38	31			
	280	1,42	30,5			
	300	1,55	31			
	400	1,53	23			
	500	1,67	20			
	600	1,80	18			

2) Dédoublement de l'anion orthonitrate avec mise en liberté d'un anion O^{--} :

$$NO_4^{---} \rightarrow NO_3^{-} + O^{--}.$$

Dans ce cas, en effet, le système comporte aussi quatre ions différents de ceux du solvant ; il diffère du précédent par l'intervention de l'anion O^{--} au lieu de NO_4^{---}.

Cette réserve n'est pas valable pour l'orthonitrite. Si l'anion NO_3^{---} subit une dissociation analogue à celle que peut subir l'anion NO_4^{---}, le système comporte alors cinq ions différents de ceux du solvant :

$$NO_3^{---} \rightarrow NO_2^{-} + O^{--}.$$

On trouverait une constante cryoscopique à l'origine quintuple de celle de $LiNO_3$ soit $5 \times 60 = 300$.

Cryoscopie de l'oxyde Li_2O. — Rappelons que la température de fusion de $LiNO_3$ n'est abaissée que de 20° environ pour une addition de 70 Li_2O p. 100.

L'abaissement à l'origine pour la partie rectiligne de la courbe $K = F(c)$, est 30 soit la moitié de la constante cryoscopique du nitrate de lithium. Pour des pourcentages supérieurs à 0,75 Li_2O p. 100 l'oxyde semble donc être associé et serait sous la forme $(Li_2O)_2$; cette association augmentant du reste avec la concentration : pour $c = 3$ p. 100, $K = 18$.

Aux faibles pourcentages, la courbe se relève : pour $c = 0,5$ p. 100, $K = 37,2$. On peut admettre que pour une solution infiniment diluée

l'oxyde est dissocié. Si la courbe tend vers K = 60 la dissociation pourrait être :

$$Li_2O \rightarrow Li^+ + Li^+ + O^{--}$$

ce qui manifeste un ion non commun O^{--}. Zarzycki (20) admet cette dissociation dans l'étude de la cryoscopie de Li_2O dans $LiBO_2$.

Remarque. — Les courbes $K = f(c)$ relatives aux orthosels sont très voisines de droites avec pente positive pour les orthosels de potassium et pente négative pour les orthosels de sodium. Orthosels de potassium et orthosels de sodium se différencient donc. On peut admettre que la dissociation de Na_3NO_4 et de Na_3NO_3 à l'état dissous diminue quand leur concentration dans le solvant augmente ; d'où la diminution des valeurs de $\frac{\Delta t}{m}$ et la pente négative des droites correspondantes. Par contre, si les orthosels de potassium donnent des ions associés dont le nombre croît avec la concentration, les valeurs de $\frac{\Delta t}{m}$ augmentent et la pente des droites correspondantes est alors positive.

III. **Cryoscopie dans l'eutectique** $LiNO_3$ — KNO_3 (fig. 21). Tableau II. — D'après nos mesures, les caractéristiques de cet eutectique sont : température, 127°, concentration, 34,5 g $LiNO_3$ p. 100. Avant nous, Diogenow (21) a indiqué, 125° et 34,9.

Le binaire $LiNO_3$ — KNO_3 ne laisse cristalliser que ses deux consti-

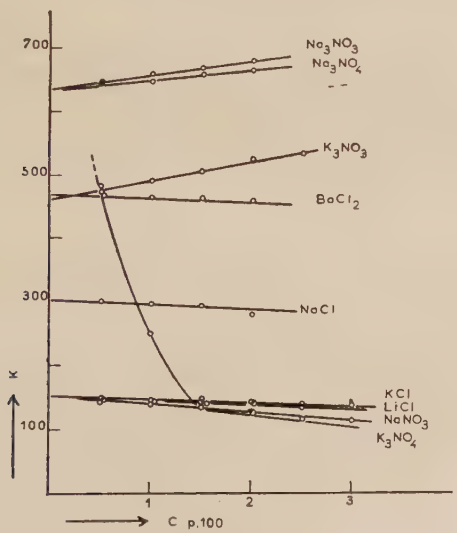


Fig. 21. — Cryoscopie dans l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3.

tuants. Nous l'avons vérifié, après Diogenow : la détermination de son eutectique ne comporte pas de difficulté. Des quantités croissantes de KNO_3 ajoutées à $LiNO_3$ abaissent le point de cristallisation commençante jusqu'à une limite très reproductible.

Deux séries d'expériences sont faites.

La première permet de déterminer la constante cryoscopique de l'eutique $LiNO_3$ — KNO_3. La seconde étudie le comportement de chacun des sels étudiés — orthonitrite ou orthonitrate — quant à l'abaissement de la température relative à la coexistence des deux sels de l'eutectique dans l'état solide.

Toutes les expériences portent sur 29 g de l'eutectique $LiNO_3$—KNO_3.

1) KCl, LiCl et $NaNO_3$ donnent un abaissement moléculaire limite de 156, alors que NaCl donne un abaissement moléculaire sensiblement double de ce dernier, soit 304, et que $BaCl_2$ donne un abaissement moléculaire triple, 470.

Chacun des trois premiers sels a un ion différent — Cl^- ou Na^+ — de ceux de l'eutectique $LiNO_3$ — KNO_3, alors que les deux ions de NaCl sont différents de ces derniers et que $BaCl_2$ présente trois ions — Ba^{++} et 2 Cl^- — différents de ceux de cet eutectique.

D'après la règle de Stortenbeker (16) la différenciation entre KCl — LiCl — $NaNO_3$, NaCl et $BaCl_2$ implique que la constante cryoscopique de l'eutectique soit $K_0 = 156 \pm 2$.

Les courbes $K = f(c)$ sont, pour ces cinq sels, pratiquement linéaires avec une pente de même signe : < 0.

2) Les deux orthosels de sodium donnent des résultats analogues qui s'interprètent facilement ; chacun d'eux donne un tronçon rectiligne pour la courbe $K = f(c)$, de pente positive, avec une valeur à l'origine bien définie $K_0 = 638$, soit sensiblement 4×156. Ils manifestent donc quatre ions différents de ceux de l'eutectique $LiNO_3$ — KNO_3. Les réactions de dissociation suivantes s'accordent avec ces résultats :

$$Na_3NO_4 \rightarrow 3Na^+ + NO_4^{---}$$
$$Na_3NO_3 \rightarrow 3Na^+ + NO_3^{---}.$$

Ainsi donc, l'incertitude laissée par l'étude cryoscopique de ces composés dans $LiNO_3$ est levée. En conséquence, les anions NO_4^{---} et NO_3^{---} gardent leur individualité dans les conditions opératoires adoptées.

Le composé K_3NO_3 donne, lui aussi une variation rectiligne de $K = f(c)$, avec pente positive. Mais, le K_0 correspondant est seulement 468, soit 3×156. Ce résultat est surprenant. Si ce sel était dissocié à la manière de celui de sodium, il n'aurait qu'un ion non commun, NO_3^{---}, avec ceux de l'eutectique ; on trouverait alors $K_0 = 156$.

On ne peut pas non plus envisager une dissociation de l'ion orthonitrite :

$$NO_3^{---} \rightarrow NO_2^- + O^{--}$$

qui donnerait deux ions différents de ceux de l'eutectique, donc avec $K_0 = 2 \times 156$. L'abaissement triple trouvé pour K_3NO_3 dénote une complication, telle que la formation d'ions nouveaux, le corps de fond pouvant intervenir.

De toutes façons, l'orthonitrite de potassium manifeste une individualité. Un mélange de nitrite et de monoxyde donnerait, en effet, deux ions différents NO_2^- et O^{--}, de ceux de l'eutectique, soit un K_0 voisin de 2×156.

Le composé K_3NO_4 se comporte d'une manière très particulière. Sa courbe $K = f(c)$, rectiligne entre $1{,}5 < c < 3$ g p. 100 s'infléchit fortement pour les faibles concentrations. La partie rectiligne correspond à la valeur voisine de 156 ; le sel ne laisse apparaître qu'un ion différent de ceux de l'eutectique : NO_4^{---} :

$$K_3NO_4 \rightarrow 3\ K^+ + NO_4^{---}.$$

Il se comporte, dans ce domaine de concentration, comme Na_3NO_4.

L'élévation progressive de K, à mesure que c s'abaisse au-dessous de 1,5 g p. 100, dénote l'intervention d'ions nouveaux. On retrouve un comportement analogue à celui de K_3NO_3 ; mais ici, le nombre des ions reste incertain ; l'extrapolation pour $c = 0$ n'est pas possible en effet, du fait de la variation très rapide de K. Il est certain cependant que ce nombre dépasse 3.

En résumé, l'existence des orthonitrites et des orthonitrates est confirmée pour le sodium et le potassium par cryoscopie en milieu salin fondu. Mais des complications distinguent les composés de potassium, imputables semble-t-il à des condensations d'ions ou de molécules.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail avait pour objet de rechercher à mettre en évidence une fixation de l'oxyde Li_2O, Na_2O ou K_2O sur le nitrate et sur le nitrite correspondant, ainsi qu'à caractériser le composé, éventuellement formé, par voie physique.

Nous avons tout d'abord mis au point la préparation des oxydes Li_2O et K_2O.

Le métal alcalin est soumis à un courant d'oxygène dilué dans un gaz inerte : azote pour le potassium ou argon pour le lithium. Cette méthode, qui ne semble pas avoir encore été utilisée, permet d'obtenir en un temps assez court des quantités relativement importantes d'oxyde, soit 5 à 6 g de Li_2O en 15 minutes ou 10 g de K_2O en 1,30 h. La préparation de l'oxyde de sodium n'est dans ce travail qu'une mise en pratique d'une réaction connue : réduction du bioxyde par le métal.

1) Nous avons établi six diagrammes d'équilibre thermique de cristallisation :

$$Li_2O — LiNO_3,\ Na_2O_2 — NaNO_3,\ Na_2O — NaNO_3,$$
$$Na_2O — NaNO_2,\ K_2O — KNO_3,\ K_2O — KNO_2.$$

Le premier ne manifeste ni solution-solide ni combinaison.

Le second comporte une cristallisation uniquement comme solution-solide avec un eutectique et une très large zone de non-miscibilité dans l'état solide.

Chacun des quatre autres systèmes fait apparaître la cristallisation d'une combinaison équimoléculaire entre nitrate et mono-oxyde ou nitrite et mono-oxyde. Deux de ces combinaisons subissent le phénomène de transition : $NaNO_2$, Na_2O et KNO_3, K_2O. L'une est à la limite de la fusion congruente : KNO_2, K_2O.

Le liquidus de la combinaison $NaNO_3$, Na_2O comporte un long palier de température, situé entre deux eutectiques, étendu entre 20 et 72 Na_2O p. 100. On observe dans ce système un phénomène de démixtion.

Deux de ces composés sont nouveaux : KNO_3, K_2O et KNO_2, K_2O.

Le lithium se distingue donc du sodium et du potassium en ne manifestant pas de composé de ce type.

2) Les quatre composés rencontrés par cristallisation des mixtes fondus ont été soumis à deux séries d'investigations en vue de les distinguer d'un mélange de leurs constituants :

a) Thermogravimétrie dans le gaz carbonique et dans l'oxygène.

$NaNO_3$, Na_2O et $NaNO_2$, Na_2O ne se distinguent pratiquement pas des mélanges équimoléculaires de nitrate, ou de nitrite et d'oxyde. KNO_3, K_2O et KNO_2, K_2O, au contraire, manifestent une individualité : la fixation du gaz carbonique est suivie d'une perte partielle d'oxygène, un atome d'oxygène par mole de sel. De même, la fixation d'oxygène est suivie d'une perte de ce même gaz : un atome d'oxygène par mole de sel ; mais le sel dérivé du nitrate n'a fixé préalablement qu'un atome d'oxygène, alors que le sel dérivé du nitrite en fixe deux.

b) Cryoscopie dans $LiNO_3$ et dans l'eutectique $LiNO_3 — KNO_3$.

Les résultats sont très nets et permettent une conclusion sûre.

L'abaissement cryoscopique à l'origine manifeste l'existence de quatre ions pour $NaNO_3$, Na_2O et $NaNO_2$, Na_2O. Il faut donc admettre l'intervention d'un ion nouveau : NO_4^{---} et NO_3^{---} vraisemblablement.

Les composés KNO_3, K_2O et KNO_2, K_2O manifestent, de même, quatre ions dans le nitrate de lithium fondu. Là encore, un anion NO_4^{---} et un anion NO_3^{---} sont probables. Des complications se présentent pour ces mêmes composés avec l'eutectique $LiNO_3 — KNO_3$; elles sont dans le sens d'une association d'ions ou de molécules.

BIBLIOGRAPHIE

1. Zintl et Morawietz. — *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 1938, **236**, 372-410.
2. Klemenc et Gutmann. — *Monatshefte*, 1950, **81**, 361-367.
3. Bergmann et Reshetnikov. — *Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1954, **25**, 208-217.
4. Rengade. — *Annales de Chimie et Physique*, 1907, 348.
5. Zintl et Baumbach. — *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 1931, **198**, 88.
6. Dittmar. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1888, **7**, 730.
7. Aubry et Gleitzer. — *Bull. Soc. Chimique*, 1957, 809-810.
8. Hulse et Nautz. — U. S. 2 685 500, 3 août 1954.
9. Bad. Anil. Soda Fabk. — Brevet DP 143.216, 1902.
10. A. Hérold. — *Thèse Paris*, 1951.
11. Kroger et Janestzko. — *Z. Allg. Anorg. Chem.*, 1956, **287**, 28.
12. Lemarchand et Jacob. — *Bull. Soc. Chimique*, 1935, **2**, 479-487.
13. Brewer et J. L. Margrave. — *U. S. At. Energ. Nat. Sci. Found.*, DC UCRL, 1864, 1952, 2-23.
14. M. Centnerszwer et M. Blumenthal. — *Bl. Acad. Polon.*, 1933, A-505.
15. Bureau. — *Thèse Paris*, 1937.
16. Stortenbeker. — *Z. Phys. Chem.*, 1892, **183**, 10.
17. H. Muller. — *Thèse Paris*, 1937.
18. Darmois. — *Bull. Soc. Chimique*, 1950, 68.
19. G. Petit. — *C. R.*, 1952, **234**, 1281-1283.
20. Zarzycki. — *Thèse Paris*, 1952.
21. Diogenow. — *Ber. Akad. Wiss. U. S. S. R.*, 1951, **78**, 697.
22. Kasatochkin et V. Kotov. — *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, 458.
23. Pinck. — *Thèse Strasbourg*, 1928.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie Minérale. Professeur* A. Chrétien).

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3998. — 11-1959.

ÉTUDE SUR LA FILIATION DANS L'ÉTAT SOLIDE DE QUELQUES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU RHÉNIUM (*)

Par Alfred DESCHANVRES

INTRODUCTION

Dans la classification naturelle des éléments, le rhénium est situé dans la 7e colonne au-dessous du manganèse et du technétium. Sa valence maximum apparaît principalement dans les composés Re_2O_7, Re_2S_7 et les combinaisons salines correspondantes, perrhénates et thioperrhénates où l'on a caractérisé les ions $(ReO_4)^-$ et $(ReO_3S)^-$. On connaît quelques oxyhalogénures du rhénium VII.

Ces composés se préparent facilement par oxydation même du rhénium métallique. C'est ainsi que l'acide nitrique ou l'eau oxygénée oxydent le rhénium en acide perrhénique, et que l'oxygène gazeux transforme les penta et trichlorure de rhénium en chlorure de perrhényl ReO_3Cl. Le perrhénate de potassium et celui d'ammonium sont les sels commerciaux courants. Le rhénium se sépare, en effet, à l'état d'anhydride perrhénique Re_2O_7 au cours du grillage des molybdénites rhénifères.

Très faciles à obtenir ces composés sont généralement très stables, surtout par comparaison avec les dérivés correspondants du manganèse.

L'oxyde Mn_2O_7 par exemple, fortement endothermique, se décompose en dessous de 15°, tandis que Re_2O_7 est le plus stable des oxydes de rhénium ; il bout à 360° et donne une vapeur monomère. De même, le perrhénate de potassium fond à 550° et se vaporise de façon notable au-dessus de 600°, alors que le permanganate de potassium libère de l'oxygène gazeux dès 200°.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue en 1959 devant la Commission d'examen.

Ces deux facteurs réunis donnent au degré d'oxydation 7 une importance tout à fait particulière dans la chimie du rhénium. C'est souvent à partir de lui que l'on obtient les divers degrés d'oxydation inférieurs.

En solution d'abord, les ions perrhénates plus stables que les ions permanganates sont moins oxydants. Il faut employer des réducteurs déjà assez puissants : l'anhydride arsénieux As_2O_3, par exemple, ne réagit pas. Les produits de la réduction sont très variés, ils dépendent non seulement des réducteurs mis en jeu, mais aussi du milieu. De nombreux travaux leur ont été consacrés.

En milieu basique, les métaux alcalins réduisent une solution d'ions perrhéniques au degré d'oxydation (— 1), on connaît même un composé solide $ReK.4H_2O$ obtenu par l'action du potassium en présence d'éthylène diamine et d'une faible quantité d'eau (1).

Mais c'est en milieu acide que l'on peut le plus facilement atteindre les degrés d'oxydation intermédiaire. Mlle Tribalat (2), en particulier, a étudié la réduction des ions perrhénates en milieu acide par divers cations métalliques :

$$Sn^{2+} \qquad Cr^{2+} \qquad Ti^{3+} \qquad V^{2+}.$$

En milieu acide : ClH, 4N, l'état final est toujours le Re(IV). Dans le cas de l'étain, cependant, on peut mettre en évidence le rhénium au degré 5 qui se dismute ensuite lentement :

$$3Re(V) \rightarrow 2Re(IV) + Re(VII).$$

En milieu plus acide les résultats sont différents ; le chlorure chromeux par exemple conduit au rhénium III. On peut également stabiliser des degrés d'oxydation instables en formant des complexes, c'est le cas du degré 5 en présence d'acide oxalique.

On obtient plus facilement les degrés I et II par oxydation ménagée du degré (— 1). Ils sont bien caractérisés par différentes méthodes électrochimiques entre autres, en mesurant leur potentiel d'oxydation à l'électrode à goutte de mercure (3).

On peut donc dire que, en solution, tous les degrés d'oxydation sont connus de + 7 à — 1. Par contre, les réactions à l'état solide qui donneraient les composés correspondants du rhénium ont été moins étudiées. Mis à part les halogénures et oxyhalogénures ainsi que les sels métalliques d'acides complexes préparés en solution, on connaît surtout les oxydes ReO_2, ReO_3, Re_2O_7 et les sulfures ReS_2, Re_2S_7.

Seuls Noddack et Biltz (4) ont consacré un travail aux systèmes du type : rhénium-oxygène-métal ; et plus particulièrement aux divers degrés d'oxydation du rhénium obtenus dans les hydroxydes alcalins fondus.

Biltz (5) a étudié le comportement des deux oxydes ReO_2 et ReO_3 dans la soude caustique fondue. Dans le même milieu Noddack a

étudié en plus l'oxydation du rhénium par des quantités connues d'oxygène gazeux.

Les perrhénates normaux correspondants à l'ion $(ReO_4)^-$ sont connus pour la plupart des métaux. Smith, Long et Maxwell ont établi ou vérifié leurs principales propriétés physiques et leurs degrés d'hydratation (6). On connaît des sels plus basiques du type $Me_3^{(I)}(ReO_5)$ ou $Me_3^{(II)}(ReO_5)_2$, ou mésoperrhénates caractérisés par leur couleur jaune en milieu alcalin; Scharnow (7) a préparé par voie humide les sels de baryum et strontium. Tout dernièrement Scholder a préparé pour le lithium, le sodium, le strontium et le baryum, les sels du type $Me_5^{I}(ReO_6)$ ou $Me_5^{II}(ReO_6)_2$ par action du mésoperrhénate sur les oxydes basiques ou les carbonates correspondants, à haute température (8).

Après les composés du rhénium 7, ceux qui correspondent au degré 4 sont les plus faciles à obtenir dans un état de pureté suffisant.

L'action de ReO_2 sur la soude, ou la potasse fondue, est rapide : quelques minutes à 600°. On isole les composés alcalins ReO_3Na_2 et ReO_3K_2, insolubles dans les solutions diluées d'hydroxydes alcalins; les acides dilués précipitent ReO_2 hydraté. Si on opère à température plus élevée, on observe une dismutation parallèle à celle de ReO_2 lui-même ; il y a ici formation de perrhénate alcalin et de rhénium métallique.

Les composés où le rhénium présente la valence 5 ou 6 sont plus difficiles à préparer. Biltz (5) en étudiant l'action de ReO_3 sur les hydroxydes alcalins fondus a montré que la décomposition de l'oxyde précède la formation éventuelle du rhénate :

$$3ReO_3 + 2Na_2O \rightarrow 2ReO_4Na + ReO_3Na_2.$$

Noddack arrive à préparer des hyporhénates et des rhénates où le rhénium a respectivement les degrés d'oxydation 5 et 6 par oxydation des rhénites, en milieu alcalin, par des quantités connues d'oxygène on peut les obtenir aussi en réduisant les perrhénates par l'oxyde ReO_2 ; à 300°, pour les rhénates, à 600°, pour les hyporhénates. Les deux types de composés sont très instables. On ne peut pas les séparer des hydroxydes alcalins en excès ; leur composition reste incertaine.

On connaît donc un certain nombre de composés du type rhénium, oxygène, métal alcalin, isolés chimiquement. Cependant, ils ont été obtenus en milieu fondu, en présence d'un fort excès d'oxyde alcalin, ou d'hydroxyde alcalin. On ne peut donc atteindre que les composés les plus basiques qui sont les plus stables dans ces conditions. D'autre part, il semble nécessaire d'utiliser l'analyse radiocristallographique pour séparer les mélanges complexes de phases que l'on obtient et dont les propriétés chimiques sont voisines et mal connues.

Le but de notre travail est d'étudier les stabilités respectives des divers degrés d'oxydation du rhénium dans quelques réactions en pha-

ses solides : en précisant tout d'abord les domaines de stabilité thermique des différents oxydes. Nous avons tenté d'analyser ensuite un système où les oxydes de rhénium rentrent en réaction avec un autre oxyde de caractère basique. Diverses raisons d'origine chimique, que nous verrons plus loin, nous ont conduit à étudier le système rhénium, calcium, oxygène. Nous avons enfin étudié la décomposition thermique d'un perrhénate particulier, celui d'ammonium, où le cation possède des propriétés réductrices.

Appareillage et mode opératoire.

Les réactions étudiées demandent des températures comprises généralement entre 200° et 1 000°. Nous avons utilisé un appareil classique, soit en verre, soit en pythagoras suivant la température. On peut opérer sous vide ou introduire un gaz sous pression, mesurée avec un manomètre à volume constant. La température repérée par un couple chromel-alumel est réglée à $\pm$ 5°.

Nous avons utilisé du rhénium métallique, le perrhénate d'ammonium et celui de potassium très purs, tous deux à 99,9 p. 100.

Les produits intermédiaires sont préparés à partir du rhénium métallique par les méthodes suivantes :

L'anhydride perrhénique Re_2O_7 se forme par oxydation directe du rhénium métallique, et se sépare facilement par sublimation. Nous avons utilisé le dispositif classique d'oxydation (*Inorganic Synthèse*, III, p. 188).

Il faut opérer en l'absence complète d'humidité car l'hydratation de l'oxyde est très rapide.

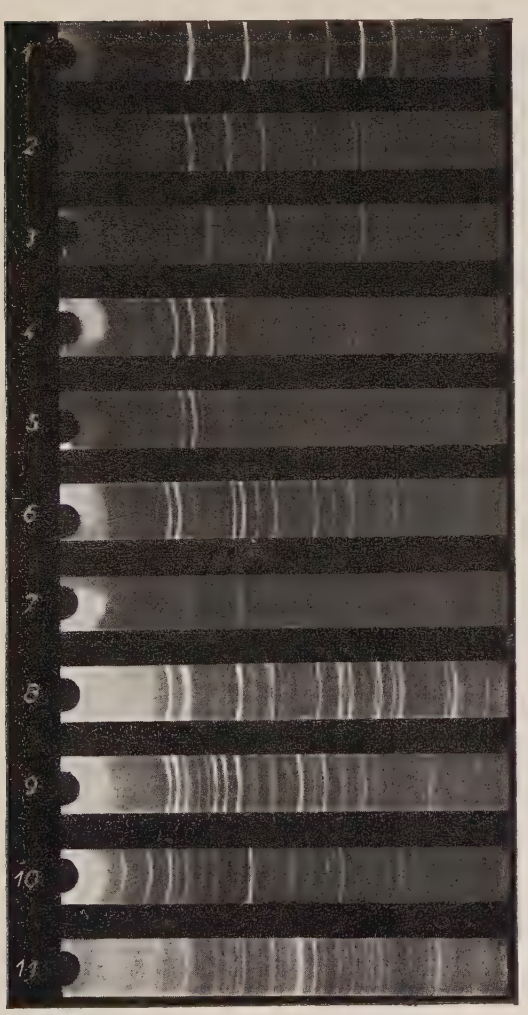
On connaît deux méthodes principales de préparation de l'oxyde ReO_3 ; elles réduisent l'oxyde Re_2O_7 par un réducteur doux ; oxyde de carbone à basse température vers 250°, thermolyse du complexe : anhydride perrhénique-dioxanne.

En raison de sa commodité, nous avons utilisé cette seconde méthode. Une précaution s'impose : dégazer l'oxyde obtenu par un chauffage de quelques heures sous vide à 200°, ce qui élimine la totalité des produits organiques dus à la décomposition du dioxanne (ReO_3 cliché n° 1).

Analyse. — En règle générale nous avons dosé le rhénium à l'état d'acide perrhénique que l'on précipite par le nitron. En opérant avec des solutions assez froides et pas trop concentrées la précipitation est quantitative Quelques ions gênent Ca^{++}, en particulier, que l'on précipite, au préalable, comme oxalate.

Une autre méthode que nous avons utilisée souvent, en particulier dans l'étude du système rhénium oxygène, est la réduction par l'hydrogène à température suffisamment élevée : 600°.

PLANCHE I



ReO_3

ReO_2

$ReO_2\alpha$

$Ca(ReO_4)_2, 2H_2O$

$Ca(ReO_4)_2$

$Ca_5(ReO_6)_2$

Ca_3ReO_5

$Ca_6Re_2O_{11}$

Ca_2ReO_4

$Ca_{10}Re_4O_{17}$

$Ca_3Re_2O_9$

MASSON et Cie, ÉDITEURS

La vitesse de chauffe doit être lente pour éviter une thermolyse prématurée des oxydes.

Pour l'analyse radiocristallographique, on a utilisé le montage Seeman Bohlin symétrique par transmission avec monochromateur.

CHAPITRE PREMIER

Système rhénium-oxygène : oxydes de rhénium.

Les études classiques consacrées aux oxydes de rhénium ont bien caractérisé trois oxydes préparés par voie thermique : Re_2O_7 — ReO_3 — ReO_2. Cependant on signale l'existence d'autres oxydes plus ou moins hydratés, préparés par voie humide. L'hydrolyse du trichlorure $ReCl_3$ donne l'oxyde correspondant Re_2O_3 ; tandis que la réduction des ions perrhénates en milieu acide concentré, soit par le zinc, soit par le cadmium, conduit à un mélange d'oxydes dont Young et Irvine ont réussi à isoler : Re_2O, $2H_2O$ et ReO, H_2O. La formation de ces oxydes inférieurs par voie thermique n'a pas été étudiée ; cependant les oxydes correspondants de manganèse sont préparés par cette méthode.

Nous avons essayé d'étudier la décomposition thermique et la réduction des oxydes supérieurs de rhénium par le métal lui-même et l'hydrogène. Notre but était de préciser le mécanisme de ces réactions, la nature des oxydes obtenus, et leur domaine de stabilité thermique.

1° **Réduction du ReO_3 par le rhénium.** — On mélange le rhénium et l'oxyde ReO_3, en proportions variables d'une expérience à une autre. Pour éviter la perte de rhénium comme anhydride perrhénique volatil

Tableau I

Mélange initial	Composition globale	Phases
$3Re + ReO_3$	$ReO_{0,75}$	Re F + ReO_2 m
$2Re + ReO_3$	$ReO_{1,0}$	Re F ReO_2 F
$5Re + 7ReO_3$	$ReO_{1,75}$	Re m ReO_2 F
$Re + 2ReO_3$	$ReO_{2,0}$	ReO_2
$Re + 5ReO_3$	$ReO_{2,5}$	ReO_2F ReO_3F

Les Établissements Charles Bertolus nous ont fourni très aimablement du rhénium métal, du perrhénate d'ammonium, du perrhénate de potassium et de l'acide perrhénique. Nous leur exprimons nos très vifs remerciements.

on opère en ampoules scellées sous vide que l'on chauffe à 500° pendant 20 heures.

Le tableau I donne les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits obtenus.

Pour le mélange : $Re + 2ReO_3$, correspondant à la composition globale ReO_2, les phases initiales Re et ReO_3 disparaissent entièrement, une nouvelle phase apparaît seule : ReO_2. Pour les mélanges moins riches en rhénium, ReO_3 subsiste, c'est au contraire le rhénium qui subsiste pour les mélanges plus riches en métal.

La phase ReO_2 est caractérisée par les distances interréticulaires suivantes : cliché n° 2 :

d Å	3,64	2,86	2,40	2,30	14,2	1,93	1,74	1,69	1,65	1,63
I	TF	F	TF	m	tf	m	tf	F	m	m
										1,53
										f

Magneli (10) a obtenu cette même phase, comme nous à partir d'un mélange de $Re + ReO_3$, et en a déterminé la structure : orthorhombique :

$$a = 4{,}810 \text{ Å} \qquad b = 5{,}643 \text{ Å} \qquad c = 4{,}601 \text{ Å}.$$

Étude du mécanisme de la réaction. — Deux mécanismes sont possibles *a priori :* réaction entre phases solides ou réaction hétérogène avec intervention d'une phase gazeuse : Re_2O_7 ou oxygène.

En séparant à l'intérieur d'une même ampoule, dans deux boules séparées par un passage plus étroit les deux constituants initiaux, Re et ReO_3, on observe après chauffage à 500° pendant 20 heures, une variation de masse importante de ces deux compartiments.

Voici par exemple les résultats d'une expérience de ce type :

Compartiment contenant	Re	ReO_3
Masse initiale (mg)	200	392
Masse finale (mg)	409	183
Variation (mg)	+ 209	— 209
Analyse radiocristallographique du produit final	$Re + ReO_2$	ReO_2

On en conclut d'abord que la réaction fait intervenir une phase gazeuse. De plus, on peut déterminer la composition de la phase volatile connaissant la masse initiale de l'oxyde ReO_3 qui lui a donné naissance et la masse de la phase qui reste, constituée par de l'oxyde

ReO_2 pur. Cette phase mobile contient un atome de rhénium pour 4 d'oxygène soit : $2Re_2O_7 + O_2$.

La décomposition de l'oxyde ReO_3 qui se produit dans les conditions de température et de pression régnant à l'intérieur de l'ampoule suit donc la réaction :

$$8ReO_3 \rightarrow 4ReO_2 + 2Re_2O_7 + O_2.$$ *

Les proportions pondérales de la phase mobile par rapport à la phase initiale calculée d'après cette réaction et observée expérimentalement sont en bon accord :

Calcul : 54,2 p. 100. Mesure : 53,5 p. 100.

Notons que la proportion, calculée d'après le schéma de décomposition admis jusqu'à présent pour ReO_3, est très différente : 69 p. 100 :

$$3ReO_3 \rightarrow ReO_2 + Re_2O_7. \qquad (11)$$

Pour vérifier ce mécanisme on réalise d'abord en ampoule la réaction :

$$2Re_2O_7 + 3Re \rightarrow 7ReO_2$$

ce qui montre qu'à 500° le rhénium métallique réduit Re_2O_7 en phase vapeur pour donner l'oxyde ReO_2. Il faut vérifier ensuite le mode de décomposition de ReO_3.

2° **Thermolyse de** ReO_3. — Pour nous affranchir des conditions particulières de pression qui existent dans l'ampoule au cours des expériences du type précédent, nous avons opéré sous vide dans un four présentant une paroi froide.

Dans une première série d'expériences, on suit la pression des gaz de thermolyse en fonction de la température : fig. 1. On voit que ReO_3 se décompose rapidement dès 300° : ce qui confirme les observations antérieures.

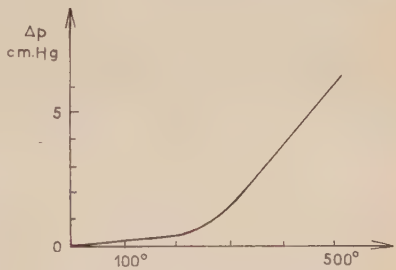


Fig. 1. — Thermolyse de ReO_3.

Cependant, pour vérifier le bilan de la décomposition il faut éliminer la phase gazeuse à mesure de sa formation. L'oxygène risque en effet de venir oxyder l'oxyde ReO_2 et de perturber ainsi la masse du résidu final.

---

* W. Freundlich et A. Deschanvres, *C. R.*, 1957, 245, 1809.

Voici par exemple les résultats de deux expériences entre autres :

Masse initiale de ReO_3 : Mo	Masse du résidu (M)	$\frac{M}{Mo}$ exp.	$\frac{M}{Mo}$ calc.	$\frac{O}{Re}$ phase volatile
210 mg	92 mg	0,44	0,458	3,92
620 mg	275 mg	0,445	0,458	3,96

Sous vide la thermolyse de ReO_3 suit donc la réaction :

$$8ReO_3 \rightarrow 4ReO_2 + \underbrace{2Re_2O_7 + O_2}_{\text{gaz}}$$

Remarquons que la phase gazeuse contient 1 atome de rhénium pour 4 atomes d'oxygène. Un oxyde de cette composition, formule Re_2O_8 est signalé par plusieurs auteurs ; s'il existe cet oxyde ne doit pas subsister dans le domaine de température considéré ici.

Nous n'avons jamais pu caractériser ce composé en essayant de l'éloigner le plus vite possible de la zone chaude du four : établissement d'un fort gradient de température ou thermolyse sous un courant rapide de gaz inerte.

3° **Réduction de Re_2O_7 — ReO_3 — ReO_2, par l'hydrogène.** — L'oxyde ReO_2 est réduit dès 300° à l'état de rhénium métallique, sans intermédiaire.

L'oxyde ReO_3 est réduit vers la même température. La réduction passe par l'intermédiaire de ReO_2 qui est réduit aussitôt.

La réduction de l'oxyde Re_2O_7 aboutit aussi au rhénium avec passage par ReO_3 et ReO_2.

Enfin la température de début de la réduction peut varier suivant les échantillons considérés, mais les produits de la réduction sont les mêmes.

Aucun oxyde nouveau n'est donc révélé.

CHAPITRE II

Étude du système : Re — Ca — O.

L'étude des réactions, entre les oxydes des métaux de transition et les oxydes alcalino-terreux, connaît actuellement un regain d'intérêt. Ces réactions, très fréquentes, conduisent à de nombreux composés intéressants de plusieurs points de vue. L'élément de transition peut y

posséder souvent un degré d'oxydation inhabituel ou même inconnu. En outre ces composés donnent souvent entre eux des réactions de types très divers. Enfin la connaissance de leurs structures cristallines permet d'établir une systématique de ces composés, et de préciser leur nature chimique. Rappelons aussi que leurs remarquables propriétés diélectriques donnent à certains une importance spéciale.

Nous nous proposons de chercher dans le système Re — Ca — O, les degrés d'oxydation du rhénium que l'on peut obtenir et leur stabilité respective. C'est dans cette perspective que nous avons choisi, parmi les éléments alcalino-terreux, le calcium, dont le bioxyde n'est pas stable dans le domaine de température étudié.

Ce choix a cependant des inconvénients, les dérivés du calcium sont en effet moins connus ; et d'autre part les structures cristallines sont en général plus complexes que les dérivés correspondants du baryum ou du strontium.

Nous avons d'abord étudié les composés produits par action directe des oxydes de rhénium sur l'oxyde de calcium, puis la stabilité thermique, et les produits de réduction des composés obtenus. Cela nous a permis de mettre en évidence d'autres phases, que l'action directe de la chaux sur les oxydes de rhénium n'avait pas données. Nous avons ensuite cherché divers types de réactions entre ces phases.

1. **Réactions directes : oxydes de rhénium-oxyde de calcium.** — 1° **Action de** Re_2O_7. — Comme le rhénium s'oxyde dans un courant d'air ou d'oxygène sec à l'état d'anhydride perrhénique, pour en étudier l'action sur la chaux on peut oxyder directement un mélange de rhénium métallique et d'oxyde de calcium. On suit l'évolution de la réaction, en fonction du temps et de la température par deux méthodes : mesure de l'augmentation de la masse du mélange ou de la diminution de pression d'oxygène dans un appareil clos (fig. 2) voici les résultats :

En ce qui concerne le bilan 7 atomes/g d'oxygène sont fixés pour 2 atomes/g de rhénium. Par exemple :

Rhénium initial. 125 mg $\frac{Re}{CaO} = \frac{1}{3}$ température 500°

CaO . . . . 112 mg

$m_0 = 236$ mg $\Delta m_{ob} = 37{,}2$ mg

$\Delta m_t = 37{,}5$ mg.

Le rhénium est donc oxydé jusqu'au degré 7.

Cependant le bilan est quelquefois plus difficile à établir. Une partie de l'anhydride perrhénique Re_2O_7 produit peut se sublimer avant de réagir sur l'oxyde de calcium ; c'est le cas en particulier si la proportion de rhénium dans le mélange est plus importante, ou si l'on opère

dans un courant gazeux rapide ; on peut récupérer et doser facilement le rhénium qui a ainsi quitté la nacelle.

Voici par exemple un cas extrême :

Masse de Re initiale	257 mg
Diminution de masse	34 mg
Masse de rhénium dans le four .	87

On peut déterminer connaissant la masse de rhénium initial et la diminution finale les quantités respectives de rhénium oxydé sur place et sublimé. On trouve 171 et 86 ce qui est en bon accord avec la quantité trouvée par dosage.

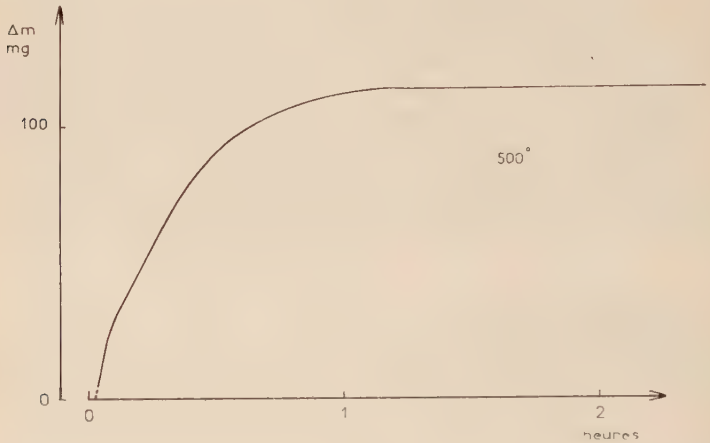


Fig. 2.

En ce qui concerne la vitesse de l'oxydation, la thermobalance, soit avec une montée linéaire de la température, de 150° par heure, soit à température fixe en fonction du temps, montre que l'oxydation est sensible dès 200°. Elle est rapide à partir de 350° ; à 500° elle est terminée en 1 heure ; c'est la vitesse initiale qui est la plus grande. On peut sans doute attribuer la partie linéaire du début de l'oxydation à une réaction à la surface du métal. Lorsque la quantité de Re_2O_7 formée devient plus importante l'attaque est ralentie par la diffusion de l'oxygène à travers les produits de la réaction (fig. 2). La variation isotherme de la pression d'oxygène en fonction du temps conduit aux mêmes conclusions.

Identification des produits de la réaction. — La couleur du produit final, ainsi que la nature des phases dépendent de la proportion de rhénium dans le mélange initial.

Pour faciliter l'identification des phases obtenues on a préparé directement le perrhénate de calcium par voie humide. Il précipite comme bihydraté $(ReO_4)_2Ca,2H_2O$ (cliché 4).

Déshydraté à l'étuve à 100° il est amorphe, il faut chauffer à 500° quelques heures sous oxygène pour observer un diagramme de rayons net (5) la réhydratation est très rapide, et quelles que soient les précautions, même si on pose l'échantillon sous une gaine de polyéthylène, on observe toujours le perrhénate hydraté en phase faible. Les résultats de l'analyse radiocristallographique sont donnés dans le tableau suivant (II) pour des mélanges obtenus après une oxydation de 2 heures à 500°.

Tableau II

Proportions	$(ReO_4)_2Ca$	$(ReO_4)_2Ca, 2H_2O$	CaO	$(ReO_6)_2Ca_5$
2Re-1CaO	F	f	—	—
Re-CaO	F	f	—	—
2Re-3CaO	m	m	—	m
2Re-5CaO	—	—	—	F
Re-3CaO	—	—	m	F

Ces résultats mettent en évidence deux phases : monocalcique, $Ca(ReO_4)_2$ ou Re_2O_7, CaO et pentacalcique, R_2O_7, 5CaO ou $Ca_5(ReO_6)_2$ (tableau III) (cliché 6). Cette dernière phase, jaune vif, est stable même en présence d'un fort excès de chaux. Le perrhénate pentacalcique n'avait jamais été signalé. Il abandonne 4 atomes sur 5 en présence d'eau froide pour donner une solution du perrhénate monocalcique avec dépôt d'hydroxyde de calcium. Pour obtenir des produits mieux cristallisés on peut chauffer à température plus élevée les produits des oxydations précédentes. En particulier la solution solide : $Ca(ReO_4)_2 + CaO$ que l'on obtient en oxydant le mélange : Re + CaO se détruit et la seconde phase $Ca_5(ReO_6)_2$ apparaît.

On obtient encore cette phase $Ca_5(ReO_6)_2$ de deux autres façons : action du perrhénate normal préparé par voie humide sur la chaux ou sur le carbonate de calcium :

$$Ca(ReO_4)_2 + 4CaO \rightarrow Ca_5(ReO_6)_2$$
$$Ca(ReO_4)_2 + 4CO_3Ca \rightarrow Ca_5(ReO_6)_2 + 4CO_2.$$

Dans ce second cas on observe une pression fixe de CO_2 à une tempé-

Tableau III

$(ReO_4)_2Ca, 2H_2O$		$Ca(ReO_4)_2$		$Ca_5(ReO_6)_2$	
d Å	I rel	d Å	I rel	d Å	I rel
6,63	f				
6,54	m			5,32	tf
6,19	m	5,19	f + +	4,62	m +
4,96	m	4,85	f	4,57	m +
4,41	f	4,59	m	4,22	F
4,29	F	4,10	F	3,75	f
4,26	f	3,75	F	3,32	f
3,84	f	3,69	m	2,90	m +
3,78	m	3,57	m	2,77	F
3,74	F	3,49	f	2,57	m
3,41	F	3,15	m	2,37	m
3,34	F				
3,27	F				
3,14	F	3,02	m	2,045	f
3,06	m	2,91	f	2,00	m
3,04	m	2,86	f	1,78	f
2,72	m	2,70	m	1,765	f
2,70	m				
2,525	F			1,63	f
2,50	f			1,60	f
				1,56	f +
				1,51	f

rature donnée. Cependant nous n'avons pas pu mettre en évidence la réaction inverse de fixation de CO_2 sur le perrhénate pentacalcique qui est sans doute très lente :

t°	540	605	630
$P_{cm/mg}$	3,7	10,5	14,5

En conclusion le rhénium au degré d'oxydation 7 donne avec l'oxyde de calcium deux composés cristallisés : Re_2O_7, CaO et Re_2O_7, 5CaO ou $Ca(ReO_4)_2$ et $Ca_5(ReO_6)_2$.

2° **Réaction** $ReO_2 + CaO$. — On étudie la réaction de ces deux oxydes pris en poudres, sous vide en ampoule scellée ou avec paroi froide pour éviter une thermolyse éventuelle de l'oxyde ReO_2 ou des produits de la réaction. Ces deux modes opératoires conduisent aux mêmes résultats. On a effectué deux séries d'expériences ; à température fixe, 600°, tem-

pérature au delà de laquelle l'oxyde ReO_2 commence à se dissocier en faisant varier la composition du mélange, puis à température variable pour étudier l'allure de la réaction. Les diagrammes montrent une série de raies inconnues correspondant à une nouvelle phase X (cliché 7). L'analyse radiocristallographique donne les résultats suivants :

Tableau IV

Composition	Durée	ReO_2	CaO	X
$1ReO_2$ 1CaO	1 heure	F	tf	m +
$1ReO_2$ 1CaO	7 heures	m	tf	m +
$1ReO_2$ — 2CaO	7 heures	m	tf	m
ReO_2 — 3CaO	7 heures	—	tf	F
ReO_2 4CaO	7 heures	—	m	F

t = 600°.

On voit que les deux constituants initiaux disparaissent simultanément, et qu'une nouvelle phase apparaît pour la composition ReO_2—3CaO. Pour des compositions différentes cette phase apparaît en mélange avec ReO_2 ou avec CaO. On caractérise donc un seul composé du rhénium IV dans ces conditions ; il est tricalcique ReO_2, 3CaO ou Ca_3ReO_5, c'est aussi le seul produit obtenu si l'on opère à température plus basse. Après 24 heures de chauffe à 400° ReO_2 et CaO n'ont pas encore réagi. A 500°, pour le même temps, la réaction est déjà très avancée.

Tableau V

Raies de ReO_2, 3CaO : Ca_3ReO_5.

d Å	I rel	*d* Å	I rel
4,67	m	1,775	f +
4,53	m	1,69	f
4,00	F	1,65	f
2,90	m	1,64	f
2,81	TF	1,615	f
2,77	f +	1,55	tf
2,39	f	1,45	tf
1,985	m	1,41	f
1,83	f	1,34	f
1,815	f	1,26	f

On caractérise donc dans ces conditions un seul composé ReO_2, 3CaO ou Ca_3ReO_5. En particulier on ne trouve pas le composé $CaReO_3$ qui correspondrait aux composés alcalins connus : Na_2ReO_3, K_2ReO_3 (4).

Cependant, pour une composition initiale $ReO_2 + CaO$ et des durées de réaction plus longues : 40 à 60 heures, d'autres phases apparaissent, en particulier du rhénium métallique, en même temps que la phase Ca_3ReO_5 disparaît. Dans un second stade de la réaction l'oxyde ReO_2 en excès réagit donc sur le composé Ca_3ReO_5

La présence de rhénium métallique montre qu'une partie au moins de l'élément rhénium initial a subi une dismutation. Pour préciser le second terme de la dismutation il faut étudier d'autres réactions dans le système rhénium — calcium — oxygène que nous préciserons plus loin.

3° **Réaction** : $ReO_3 + CaO$. — On utilise le même mode opératoire que précédemment : réaction entre les deux oxydes pulvérulents, soit dans une nacelle, soit en ampoules.

Voici les résultats de quelques expériences conduites dans un four à paroi froide : leur interprétation est très complexe.

Composition	Température °C	Durée	$\frac{\Delta m}{mo}$ (p. 100)	ReO_3	ReO_2	CaO	$Ca(ReO_4)_2$	$Ca_5(ReO_6)_2$	X
$ReO_3 + CaO$	300	20 h	2	F	—	F	tf		—
	400	48 h	10	—	—	m	m		m
	500	4 h	33	—	F	tf	m		m
$ReO_3 + 2CaO$	350	20 h	2	F	—	F	f		f
	400	4 h	6	F	—	F	m		m

Ces premiers résultats montrent que l'oxyde ReO_3 ne réagit pas sur l'oxyde de calcium avant de se décomposer. La première phase qui apparaît sur les diagrammes correspond au degré de valence 7 du rhénium. L'oxyde ReO_2 produit en même temps que Re_2O_7 par la décomposition de ReO_3 réagit également avec la chaux. En effet, il n'apparaît que lorsqu'il ne reste plus de chaux libre Cependant le composé Ca_3ReO_5 n'apparaît pas.

Les réactions conduites en ampoule donnent des résultats analogues. Il y a décomposition de ReO_3 et non simple formation d'un composé de degré 6. Cependant le changement des conditions de l'expérience conduit à des phases nouvelles distinctes de celles que nous avons obtenues plus haut.

En résumé les trois oxydes de rhénium se comportent très différemment en présence de chaux, Re_2O_7 et ReO_2 réagissent directement en donnant respectivement :

$$Re_2O_7,\ CaO\ ;\ Re\ O_7,\ 5CaO\ ;\ ReO_2,\ 3CaO\ ;$$

ou :

$$Ca(ReO_4)_2\ ;\ Ca_5(R\text{-}O_6)_2\ ;\ Ca_3ReO_5.$$

ReO_3 par contre se décompose avant de réagir sur CaO. De plus ces composés obtenus par action directe de la chaux sur les oxydes de rhénium, réagissent à leur tour; il faut donc étudier leurs propriétés chimiques pour rendre compte des résultats complexes que l'on peut obtenir pour des réactions qui ne mettent en jeu au départ que les oxydes ReO_2, ReO_3 et CaO.

II. Étude chimique des composés obtenus par réaction directe entre un oxyde de rhénium et l'oxyde de calcium.

$Ca(ReO_4)_2$, $Ca_5(ReO_6)_2$, Ca_3ReO_5.

A) **Stabilité thermique.** — 1° $Ca(ReO_4)_2$. — Chauffé sous vide, ou sous courant gazeux inerte, le perrhénate de calcium se sublime facilement et totalement avant 800°. A température inférieure, 700°, le produit initial blanc change superficiellement de couleur, devient marron, en même temps que s'observe une légère perte de masse, inférieure à 1 p. 100 en 6 heures. Cependant, l'analyse radiocristallographique ne manifeste aucun composé nouveau.

2° $Ca_5(ReO_6)_2$. — La thermolyse sous vide de perrhénate pentacalcique est complexe. On aboutit au composé de Re (IV) Ca_3ReO_5 en un temps et à une température variant largement avec les conditions de préparation du produit initial. En général la transformation est totale après quelques heures à 1 000°. Elle se fait en trois étapes.

Le perrhénate pentacalcique jaune chauffé sous vide change de couleur dès 600°, devenant vert clair puis vert sombre et gris. Une perte de poids s'observe simultanément, due à un départ d'oxygène. Ces phénomènes sont réversibles dans l'air ou l'oxygène. Le perrhénate pentacalcique perd ainsi 1 atome-gramme d'oxygène par molécule-gramme, avec passage du degré d'oxydation du rhénium de (VII) à (VI), atteint à 800° après 3 heures :

$$Ca_5(ReO_6)_2 \rightarrow Ca_5Re_2O_{11} + \frac{1}{2}O_2.$$

Une chose est remarquable : au cours de cette décomposition les diagrammes de rayons X ne changent pas, sauf une très légère diminution des distances interréticulaires de l'ordre de quelques millièmes en valeur relative.

Si la température est plus élevée 950° à 1 000°, la perte de masse augmente : 15 g p. 100 en moyenne en 1,30 h.

La phase précédente disparaît en donnant une nouvelle phase insoluble dans l'eau, caractérisée par les distances interréticulaire, données dans le tableau VI (cliché 8).

Tableau VI

Raies les plus intenses de $Ca_6Re_2O_{11}$.

d Å	I rel.	*d* Å	I rel.
4,53	F	2,28	f
4,04	m	2,00	m
3,90	F	1,95	m
2,81	F	1,815	m ++
2,77	m	1,76	m
2,415	m	1,60	m
2,36	F		

Cette phase elle-même n'est pas stable dans ces conditions. Elle subit une auto-réduction en donnant le composé du Re (IV) : Ca_3ReO_5.

On peut effectuer la transformation inverse. Le composé Ca_3ReO_5 est très sensible à l'oxydation, qui donne le perrhénate pentacalcique dès 500°.

$$2Ca_3ReO_5 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Ca_5(ReO_6)_2 + CaO.$$

Cependant, si on utilise une quantité limitée d'oxygène, l'oxydation passe par l'intermédiaire de la phase formée au cours de la décomposition. Cette phase s'oxyde à son tour, directement en perrhénate pentacalcique. L'augmentation de masse au cours de l'oxydation correspond bien au schéma d'oxydation suivant :

$$2Ca_3ReO_5 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Ca_6Re_2O_{11}$$

$$Ca_6Re_2O_{11} + O_2 \rightarrow Ca_5(ReO_6)_2 + CaO.$$

De même, en donnant à la phase intermédiaire la composition Re_2O_5, 6CaO ou $Ca_6Re_2O_{11}$; le mécanisme de la thermolyse du perrhénate pentacalcique s'établit ainsi :

$$Ca_5(ReO_6)_2 \xrightarrow{800°} Ca_5Re_2O_{11} + \frac{1}{2}O_2$$

$$6Ca_5Re_2O_{11} \xrightarrow{900°\text{-}1\,000°} 5Ca_6Re_2O_{11} + Re_2O_7 + 2O_2$$

$$Ca_6Re_2O_{11} \xrightarrow{1\,000°} 2Ca_3ReO_5 + \frac{1}{2}O_2.$$

Le passage de $(ReO_6)_2Ca_5$ à $Re_2O_{11}Ca_6$ se fait dans ces conditions avec une diminution de masse de 14 p. 100, ce qui est en bon accord avec la valeur observée.

La décomposition thermique du perrhénate pentacalcique conduit au composé Ca_3ReO_5 par un intermédiaire bien caractérisé par son spectre de rayons X dont la composition est sans doute Re_2O_5, 6CaO ou $Ca_6Re_2O_{11}$.

3° Ca_3ReO_5. — Les résultats précédents montrent déjà que le composé Ca_3ReO_5 est très stable. En effet à 1 000°, la décomposition n'est que très faible en 24 heures et, il faut chauffer jusqu'à 1 200° sous vide pour observer la mise en liberté du rhénium et de l'oxygène :

$$Ca_3ReO_5 \rightarrow 3CaO + Re + O_2.$$

B) **Réduction par le rhénium métallique.** — 1° Réduction de $Ca(ReO_4)_2$. — Comme dans le cas de la décomposition thermique le perrhénate de calcium se sublime avant de réagir avec le rhénium on n'observe pas de réduction, même après un chauffage prolongé à 600° ou 700°.

Réduction du $Ca_5(ReO_6)_2$. — 2° Il y a réduction dès 700°. A cette température la réduction est totale en 24 heures, les diagrammes de rayons X montrent trois phases en plus des constituants initiaux : le perrhénate de calcium bihydraté ; la phase $Ca_6Re_2O_{11}$ que l'on a obtenue par décomposition thermique du perrhénate pentacalcique, et une nouvelle phase notée X. Ces deux dernières phases sont insolubles dans l'eau.

Les résultats sont indiqués dans le tableau VII.

Tableau VII

Composition	T° C	Durée (heures)	Re	$Ca_5(ReO_6)_2$	$Ca(ReO_4)_2$	Ca_2ReO_4	$Ca_6Re_2O_{11}$
$3Re - 1Ca_5(ReO_6)_2$.	750	48	F	—	m	F	f
$4Re + 3{,}5Ca_5(ReO_6)_2$.	700	17	m	f	m	m	—
Après solubilisation .	»	»	m	—	—	F	—
1Re — 1	700	24	tf	—	m	TF	—
1 — 1 après sol. . .	700	7	m	—	—	TF	m
2Re, 3 —	700	2	—	m	m	m	—
2Re, 3 —	700	16	—	—	m	F	—

On voit que la réaction est totale pour la composition initiale $Re + Ca_5(ReO_6)_2$. Pour un mélange de départ plus riche en perrhénate pentacalcique, ce dernier subsiste, soit seul, soit accompagné des produits de sa propre thermolyse : $Ca_6Re_2O_{11}$. Au contraire le rhénium subsiste sans réagir sur les premiers produits de la réaction $Ca(ReO_4)_2$ et la phase X lorsqu'il est en excès.

TABLEAU VIII

Ca_2ReO_4.

d Å	I rel.	d Å	I rel.
4,53	F	2,61	f
4,25	TF	2,39	f
3,60	m	2,315	m
3,36	m	2,21	f
3,27	f	2,17	m
3,18	F	2,01	m
3,02	F	1,98	m
2,79	m	1,915	F
2,63	f		

On a donc la réaction :

$$x(\mathrm{Re} + Ca_3(ReO_6)_2) \rightarrow yCa(ReO_4)_2 + X.$$

L'insolubilité de X dans l'eau nous permet de déterminer facilement les masses respectives des deux produits de la réaction. On trouve pour le rapport : $\frac{\text{masse de X}}{\text{masse initiale}}$ une valeur moyenne de 80 p. 100, ce qui permet de déterminer les coefficients de la réaction, qui seront alors :

$$3\mathrm{Re} + 3Ca_3(ReO_6)_2 \rightarrow 7Ca_2ReO_4 + Ca(ReO_4)_2$$

ce qui donne au rapport : $\frac{\text{masse de } Ca_2ReO_4}{\text{masse initiale}}$ la valeur 81 p. 100.

La phase nouvelle Ca_2ReO_4 ou ReO_2, $2CaO$ est caractérisée par les distances interréticulaires indiquées dans le tableau VIII (cliché 9).

Elle correspond au degré d'oxydation 4 du rhénium, mais nous ne l'avons pas trouvée dans l'étude du système ReO_2 — CaO. Cependant par réaction sur l'oxyde de calcium elle se transforme quantitativement en Ca_3ReO_5 suivant la réaction :

$$Ca_2ReO_4 + CaO \rightarrow Ca_3ReO_5 \quad \text{ou} \quad ReO_2, 2CaO + CaO \rightarrow ReO_2, 3CaO.$$

La réaction est totale à 700° en 7 heures.

On peut obtenir par ailleurs la phase Ca_2ReO_4 à partir de Ca_3ReO_5, par action de l'anhydride carbonique, dans les mêmes conditions que celles de la réaction précédente.

L'excès de chaux de Ca_3ReO_5 par rapport à Ca_2ReO_4 est fixé comme carbonate :

$$Ca_3ReO_5 + CO_2 \rightarrow CO_3Ca + Ca_2ReO_4.$$

Mais dans les conditions de pression et de température utilisées : 700°, 60 cm de mercure, la réaction n'est pas quantitative.

La phase Ca_3ReO_5 subsiste toujours partiellement.

3° Ca_3ReO_5. — On n'observe aucune réaction même après un chauffage prolongé à 1 000°. Le rhénium ne réduit donc pas Ca_3ReO_5 qui est seulement thermolysé.

En résumé la réduction par le rhénium métallique des perrhénates penta et monocalcique ainsi que du rhénite tricalcique ne peut avoir lieu qu'à une température déjà assez élevée, 700° au moins. Dans ces conditions le perrhénate $Ca(ReO_4)_2$ est déjà trop volatil. Par contre la réduction du perrhénate pentacalcique conduit à un nouveau composé Ca_2ReO_4 correspondant au degré d'oxydation (IV) du rhénium et dont la relation chimique avec Ca_3ReO_5 est simple :

$$Ca_2ReO_4 \underset{CO_2}{\overset{CaO}{\rightleftarrows}} Ca_3ReO_5.$$

Ce dernier composé, Ca_3ReO_5 est très résistant à la réduction par le rhénium comme à la thermolyse.

C) **Réduction par l'hydrogène.** — 1° $Ca(ReO_4)_2$. — La réduction du perrhénate de calcium par l'hydrogène est facile. Elle commence dès 300° et, elle est totale en quelques heures à 600°. On obtient un mélange de rhénium métallique et d'oxyde de calcium :

$$Ca(ReO_4)_2 + 7H_2 \rightarrow 2Re + CaO + 7H_2O.$$

A 300° la réduction est limitée, et la quantité d'hydrogène utilisée correspond à la réduction de 5 à 5,5 atomes-grammes d'oxygène par mole de perrhénate initial. La réduction reprend pour des températures supérieures à 450°. Cet arrêt de la réduction est sans doute dû à la formation d'un composé intermédiaire : Re — Ca — O, qui n'est réduit par l'hydrogène qu'à plus haute température. En effet les diagrammes de rayons X des produits de la réduction effectuée à 350° montrent du rhénium métallique et une ou plusieurs phases mal cristallisées que nous n'avons pas pu identifier. Par contre on n'observe ni perrhénate de calcium ni oxyde de calcium libre.

2° $Ca_5(ReO_6)_2$. — La réduction du perrhénate pentacalcique commence dès 300°, mais elle n'est totale qu'au-dessus de 600°. Elle donne alors un mélange de rhénium et d'oxyde de calcium :

$$Ca_5(ReO_6)_2 + 7H_2 \rightarrow 2Re + 5CaO + 7H_2O.$$

A température plus basse la réduction est limitée, limite atteinte en général au bout de 24 heures. La mesure de la perte de masse au cours de la réduction donne la quantité d'oxygène enlevée. Par réoxydation à l'air on retrouve la masse initiale de perrhénate pentacalcique. La

quantité d'oxygène enlevée ainsi que la nature des phases obtenues dépendent de la température de la réduction :

Température	300°	320°	350°	390°	400°
Nombre d'atomes d'O_2 enlevés par mole de $Ca_5(ReO_6)_2$ . .	1,5	1,8	2,5	3,5	4

Les produits obtenus, lorsque la quantité d'oxygène enlevée est inférieure à 3 atomes-grammes par mole, ont des diagrammes de rayons X très voisins de celui du perrhénate pentacalcique pur. On note cependant une variation légère et régulière des distances interréticulaires lorsque la réduction progresse.

Pour les degrés de réduction supérieurs à 3 atomes-grammes par mole, on observe une seconde phase, qui apparaît seule à l'analyse radiocristallographique lorsque la quantité d'oxygène enlevée est comprise entre 3,5 et 4 atomes-grammes par mole.

Sa composition est donc comprise entre les deux formules limites :

$Ca_{10}Re_4O_{16}$ degré de réduction : 4
$Ca_{10}Re_4O_{17}$ » 3,5

Cette phase donne directement le rhénium et l'oxyde de calcium par réduction à température plus élevée. Elle est caractérisée par les distances interréticulaires données dans le tableau VIII (cliché 10).

TABLEAU VIII

$Ca_{10}Re_4O_{16}$.

d : Å observées	$Ca_{10}Re_4O_{16}$ Intensité relative	d : Å calculées	$h^2 + k^2 + l^2$
7,85	F	7,85	1
5,57	F	5,57	2
4,53	F	4,54	3
3,94	m +	3,93	4
3,50	m +	3,52	5
3,22	m +	3,21	6
2,78	f	2,78	8
2,63	TF	2,625	9
2,18	m +	2,17	13
1,965	f	1,965	16
1,91	m	1,905	17
1,855	m	1,855	18
1,80	m	1,80	19
1,57	f	1,57	25
1,51	m	1,51	27
1,46	f	1,46	29
1,35	f	1,35	34
1,29	f	1,29	37

On peut indicer en supposant un système cubique simple $a = 7{,}85$ Å.

On peut également obtenir cette phase en réduisant le perrhénate pentacalcique par l'oxyde de carbone à 600°. La phase $Ca_{10}Re_4O_{16}$ n'est pas stable thermiquement, elle se décompose totalement à 600° en quelques heures en donnant par dismutation du rhénium métallique et le composé du rhénium (IV) Ca_3ReO_5.

Cette décomposition passe par une phase intermédiaire qui présente les mêmes distances interréticulaires que la phase cubique précédente avec une grande diminution de l'intensité relative de quelques réflexions. On peut attribuer, peut-être, ce phénomène à la destruction d'un ordre existant dans la variété cubique à basse température. Mais nous n'avons pas pu préciser davantage cette transformation.

Le comportement des deux perrhénates dans la réduction par l'hydrogène est donc différent mais ils donnent finalement un mélange de rhénium et d'oxyde de calcium. Dans le cas du perrhénate pentacalcique une phase intermédiaire est bien caractérisée, elle apparaît seule au cours de la réduction ; dans le cas du perrhénate monocalcique, par contre, une partie du rhénium est déjà réduite à l'état métallique lorsque se manifeste le stade intermédiaire de la réduction.

3° Ca_3ReO_5. — La réduction par l'hydrogène ne commence pas avant 500°. Elle est rapide à 600°. Elle donne directement le mélange : rhénium, oxyde de calcium :

$$Ca_3ReO_5 + H_2 \rightarrow Re + 3CaO + 2H_2O.$$

Il peut y avoir une légère hydrolyse de Ca_3ReO_5 par la vapeur d'eau produite au cours de la réduction.

La réduction par l'oxyde de carbone donne un résultat analogue. Elle est lente à 600° :

$$Ca_3ReO_5 + 2CO \rightarrow Re + 2CO_3Ca + CaO.$$

D) **Réactions à partir de** ReO_5Ca_3. — Par thermolyse, ainsi que par action de l'hydrogène le composé Ca_3ReO_5 laisse un résidu de rhénium métal et de chaux. Voici d'autres réactions.

1° Action de H_2O liquide ou vapeur. — On a vu que le composé Ca_2ReO_4 n'est pas attaqué par l'eau. Par contre le composé Ca_3ReO_5 plus basique est hydrolysé à froid. En solution neutre, des ions $(ReO_4)^-$ apparaissent ainsi que de la chaux hydratée $Ca(OH)_2$ qui se dissout si on opère en milieu acide.

Il reste un résidu noir, formé d'après l'analyse radiocristallographique d'un mélange de rhénium métallique et d'oxyde ReO_2. Tout le calcium présent se retrouve en solution quand elle est acide.

Une partie de l'élément Re se dismute donc en rhénium métallique et ions perrhéniques. Voici le bilan d'un essai type :

	g p. 100		
$\frac{\text{Masse de l'insoluble}}{\text{Masse initiale}}$ . . .	27	27,5	28
$\frac{\text{Rhénium en } (ReO_4)^-}{\text{Rhénium initial}}$ . . .	41	43,5	44

Ces valeurs expérimentales, ainsi que les données de l'analyse radiocristallographique impliquent la réaction globale suivante :

$$78H_2O + 28(Ca_3ReO_5) \rightarrow 9Re + 7ReO_2 + 6Ca(ReO_4)_2 + 78Ca(OH)_2$$

qui correspond en effet à :

$$\frac{\text{Re s}}{\text{Re i}} = 43 \text{ p. 100} \qquad \frac{\text{Insoluble}}{\text{Masse initiale}} = 29.5 \text{ p. 100.}$$

Hydrolyse par la vapeur d'eau.

L'hydrolyse Ca_3ReO_5 par la vapeur d'eau au-dessus de 500° environ soit sous courant d'azote, soit sous vide avec une paroi froide donne un résultat différent. Le produit initial est détruit totalement en 5 heures à 550°, mais il n'y a pas formation de rhénium métallique ni de perrhénate. On obtient une nouvelle phase dont les raies les plus intenses sont :

d Å	5,64	4,41	3,16	2,86	197.

Cette phase appartient peut-être au système : Re — Ca — O — H_2O et nous n'avons pas pu la caractériser davantage. Il est cependant intéressant de constater que l'eau en phase vapeur et à haute température ne provoque pas la dismutation que l'on observe en phase liquide.

2° Réaction dans le système : ReO_2 — Ca_3ReO_5. — On a déjà signalé les complications qui apparaissent dans le système ReO_2 — CaO pour des temps de réaction très longs et pour la composition initiale $1ReO_2 + 1CaO$.

Le composé Ca_3ReO_5 apparaît tout d'abord, puis il réagit sur l'oxyde ReO_2 en excès.

Pour étudier ce second stade de la réaction on peut prendre au départ soit le mélange $1ReO_2 + 1CaO$, soit le mélange $2ReO_2 + Ca_3ReO_5$; ces deux réactions conduisent au même résultat.

Après 4 jours de chauffe à 550° les deux phases ReO_2 et Ca_3ReO_5 ont entièrement disparu, et, on observe en phase forte, le rhénium et une nouvelle phase caractérisée par les distances interréticulaires données dans le tableau IX (cliché 10).

La présence de rhénium métallique manifeste une dismutation ; la nouvelle phase doit correspondre à un degré d'oxydation du rhénium supérieur à quatre.

On peut obtenir cette phase à partir de ReO_3 et CaO dans le rapport 2/3 en ampoule scellée.

Deux réactions interviennent :

$$3ReO_2 + 3CaO \rightarrow 2ReO_2 + Ca_3ReO_5$$
$$2ReO_2 + Ca_3ReO_5 \rightarrow Re + Ca_3Re_2O_9.$$

Une autre phase qui apparaît aussi à partir de ReO_2 et CaO s'observe. Ses distances interréticulaires dont les réflexions sont les plus intenses sont données dans le tableau IX.

L'apparition transitoire de cette phase et le fait qu'elle apparaît toujours en faible proportion et en présence d'autres phases ne nous a pas permis de préciser sa composition.

Nous avons vu que le composé Ca_3ReO_5 présente à côté d'une grande résistance à la thermolyse et à la réduction par le rhénium, une grande facilité réactionnelle : oxydation et réaction avec le gaz carbonique. Nous venons de voir un autre type de réactions — la dismutation, qui dans l'eau liquide conduit, à un mélange de rhénium métallique et d'ions perrhénates et qui par réaction en phases solides sur l'oxyde ReO_2 donne du rhénium métallique et un composé de degré VI.

TABLEAU IX

Raies principales de $Ca_3Re_2O_9$.

d Å	I rel.	d Å	I rel.
5,97	m	3,02	m +
5,70	F	2,91	m
5,30	m	2,81	F —
5,07	f +	2,72	m
4,90	F	1,98	F
3,97	TF	1,92	m
3,20	m +		

Raies de la phase intermédiaire.

4,85	tf	4,41	f
4,53	m +	3,18	m —

E) RÉACTIONS ReO_3 + CaO : MÉCANISME. — Une étude préalable de l'action de l'oxyde ReO_3 sur la chaux nous a déjà montré que l'oxyde ReO_3 ne réagit pas directement mais par ses produits de thermolyse : ReO_2, Re_2O_7, O_2. De plus les conditions opératoires : réaction en tube scellé ou dans un four à paroi froide, changent la nature des phases obtenues.

Réaction avec paroi froide. — Les résultats de l'analyse radiocristallographique sont réunis dans le tableau X.

Le perrhénate de calcium apparaît comme bihydrate $(ReO_4)_2Ca.2H_2O$. Il se transforme en perrhénate pentacalcique lorsque la proportion de chaux et la température augmentent.

TABLEAU X

Composition	T° C	Durée (heures)	$\frac{\Delta m}{m_0}$ (p. 100)	ReO_3	ReO_2	CaO	$Ca_5(ReO_6)_2$	$Ca(ReO_4)_2(2H_2O)$	X	$Ca_6Re_2O_{11}$
$ReO_3 + CaO$	300	20	2	F	—	F	—	f	—	—
$ReO_3 + CaO$	400	48	10	—	—	m	tf	m	m	—
$ReO_3 + CaO$	500	4	33	—	F	tf	m	f	m	—
$ReO_3 + 2CaO$	350	20	2	F	—	F	—	f	f	—
$ReO_3 + 2CaO$	400	4	6	F	—	F	—	m	m	—
$ReO_3 + 2CaO$	550	1	22,5	—	—	F	m	—	m	m
$ReO_3 + 4CaO$	500	2	3	—	—	TF	f	m	m	f
$ReO_3 + 4CaO$	550	10	2	—	—	F	F	tf	tf	m+

L'oxyde ReO_2 n'apparaît qu'après disparition de la chaux libre. ReO_2 réagit donc avec la chaux mais on n'observe pas Ca_3ReO_5. On obtient, à 500°-600°, produit d'oxydation limitée de Ca_3ReO_5, soit $Ca_6Re_2O_{11}$. Dans ces conditions, on peut admettre les réactions suivantes :

$$4ReO_3 \rightarrow Re_2O_7 + 1/2\ O_2 + 2ReO_2$$
$$Re_2O_7 + CaO \rightarrow Ca(ReO_4)_2 + 4CaO \rightarrow Ca_5(ReO_6)_2$$
$$2ReO_2 + 6CaO \rightarrow 2.Ca_3ReO_5$$
$$2Ca_3ReO_5 + 1/2\ O_2 \rightarrow Re_2O_{11}Ca_6.$$

Nous avons identifié séparément chacune de ces réactions. On a vérifié de plus que ni ReO_2, ni Ca_3ReO_5 ne réagissent avec le perrhénate $Ca(ReO_4)_2$. Enfin, ce mécanisme explique l'observation qualitative de la variation de pression au cours de la réaction : augmentation de quelques millimètres de mercure au cours de la première heure, due à l'oxygène dégagé par la thermolyse, puis diminution causée par la fixation d'oxygène sur le composé Ca_3ReO_5 pour donner : $Ca_6Re_2O_{11}$.

A température plus basse, 400° à 500°, le mécanisme de la réaction entre ReO_3 et CaO n'est pas éclairci, les diagrammes sont moins nets car les produits obtenus apparaissent mal cristallisés.

On observe la phase $Ca(ReO_4)_2$, $2H_2O$, mais aucune des phases : ReO_2, Ca_3ReO_5, $Ca_6Re_2O_{11}$. Il apparaît un autre composé dont les trois principales raies sont :

3,38 3,12 3,00

mais que nous n'avons pas pu ni caractériser, ni préparer dans d'autres conditions expérimentales.

CHAPITRE III

Thermolyse du perrhénate d'ammonium.

Les perrhénates sont en général assez stables. En particulier, ils résistent mieux que les permanganates correspondants à la thermolyse et aux divers agents réducteurs, mais si on connaît le domaine de stabilité d'un certain nombre de perrhénates, les produits de leur thermolyse sont moins connus. Nous avons déjà étudié la stabilité de deux perrhénates de calcium. Nous allons étudier ici la thermolyse du perrhénate d'ammonium dont le cation peut avoir des propriétés réductrices.

On étudie la décomposition sous vide en mesurant la pression des gaz produits. On peut aussi analyser ces gaz en effectuant la thermolyse sous un courant d'argon pur. On fait deux séries d'expériences, avec une variation linéaire de la température en fonction du temps, et à température constante respectivement. Dans ce dernier cas, on introduit brusquement le tube laboratoire dans le four chauffé au préalable. Le temps nécessaire à la mise en température de l'échantillon est inférieur à 2 minutes.

La thermolyse commence dès 200° marquée par un changement de couleur : le perrhénate d'ammonium, blanc initialement devient brun, puis noir. La décomposition est rapide à température plus élevée, de 300° à 450°. Il y a effervescence et même incandescence parfois lorsque la masse est suffisante. Elle laisse un résidu noir. On observe un départ de Re_2O_7 qui se dépose dans le tube. L'augmentation de pression est celle qui correspond à la production d'un volume gazeux un peu supérieur à un demi-volume moléculaire par molécule-gramme de ReO_4NH_4 initial. En présence de P_2O_5 solide qui absorbe l'ammoniac et la vapeur d'eau due à la décomposition, l'augmentation de pression est légèrement inférieure à celle d'un demi-volume gazeux.

Analyse des gaz et du résidu solide. — Si on effectue la décomposition dans un courant d'argon sec purifié par passage sur du cuivre et du calcium à 800°, on peut analyser l'ammoniac et l'azote produits à l'aide du dispositif suivant (fig. 3).

Les résultats montrent que le départ de Re_2O_7 et NH_3 est un phénomène secondaire de la décomposition, ces deux corps se correspondent quantitativement ici.

Au total, ces deux corps représentent au plus 10 p. 100 de la masse initiale, on peut attribuer leur formation à l'effet de l'échauffement local produit par la décomposition rapide. Ce départ est en effet moins important, lorsqu'on opère à une température plus basse ou sur des quantités moins importantes.

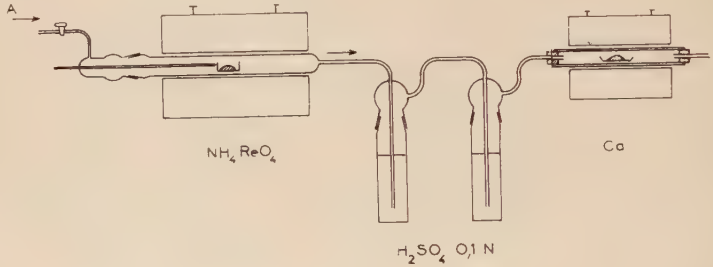


Fig. 3.

Les mesures de la pression au cours de la décomposition et celle de la quantité d'azote absorbée chimiquement sur le calcium, montrent que le dégagement gazeux est constitué par de l'azote. Il y a réduction du perrhénate par le cation ammonium. La composition moyenne du résidu solide noir, déterminée par réduction à l'hydrogène et dosage du rhénium est $ReO_{2,1}$.

La décomposition thermique de ReO_4NH_4 s'écrit donc :

$$ReO_4NH_4 \rightarrow ReO_2 + 1/2N_2 + 2H_2O.$$

Analyse radiocristallographique. — Le diagramme est différent de celui que l'on obtient pour l'oxyde ReO_2 orthorhombique. Il s'agit donc d'une nouvelle variété de l'oxyde ReO_2 non stœchiométrique. Chauffée sous vide cette dernière donne la variété orthorhombique. Il faut rester 24 heures à 600° pour que la transformation soit complète. Elle n'est pas encore observable après 24 heures à 550°.

Cliché n° 3 :

d(Å)	3,38	2,40	1,69	1,59	1,395	1,20
I	F	F	F	f	f	tf

$$ReO_{2,\varepsilon} \rightarrow ReO_2 + \chi Re_2O_7.$$

La transformation s'accompagne d'un très léger départ de rhénium à l'état de Re_2O_7, qui permet au bioxyde de prendre la composition stœchiométrique. Tous les essais de passage inverse ont échoué, même sous pression de Re_2O_7.

Étude de la décomposition isotherme. — On a choisi trois températures : 350°, 400° et 450°, pour avoir une rapidité convenable. Les trois courbes pression en fonction du temps ont une allure analogue

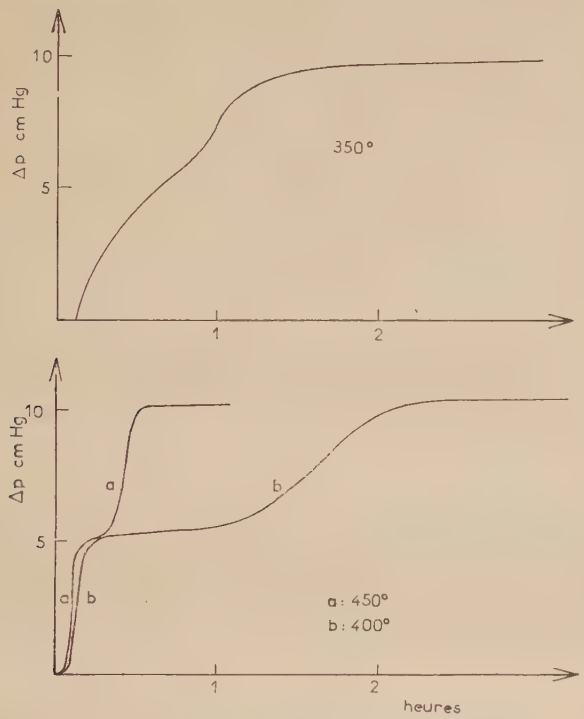


Fig. 4 — Décomposition isotherme de ReO_4NH_4.

(fig. 4). A 400° et 450°, le dégagement gazeux se fait en deux temps entre lesquels la pression reste fixe ; les deux dégagements sont d'autant plus rapides, et ils se produisent au bout de temps de chauffe d'autant plus courts, que la température est plus élevée. L'ordonnée du palier est la moitié du dégagement gazeux final, on retrouve donc une anomalie que l'on avait constatée dans les courbes obtenues avec une montée linéaire de la température en fonction du temps. A température plus basse les deux dégagements sont confondus et la seconde partie se produit plus vite qu'à 400°. On a donc une réaction de type différent.

Si on arrête la décomposition au palier intermédiaire par exemple après 30 minutes à 400°, en refroidissant brusquement le four, le résidu montre deux phases à l'analyse radiocristallographique : ReO_2 (m) et ReO_4NH_4 (f), toutes deux assez mal cristallisées.

Il n'y a donc pas de composé intermédiaire défini et cristallisé entre Re_2O_7 et ReO_2. En ce qui concerne l'analyse chimique, les résultats sont les suivants :

Masse initiale	243,6 mg	H_2O th	32,5
Masse finale	203,6 mg	N_2 th	12,7

d'après la mesure de la variation de pression, la moitié de l'azote s'est dégagée :

Variation de masse observée : 40 mg

$$H_2O + 1/2\ N_2 = 32,5 + 6,5 = 39 \text{ mg}$$

on peut en conclure que la réduction est déjà complète puisque toute la vapeur d'eau s'est dégagée. Le réseau de ReO_4NH_4 n'est pas encore entièrement transformé en ReO_2, et une partie de l'azote initial y est retenue. Le deuxième dégagement d'azote est dû à cette transformation.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail concerne l'étude de quelques réactions dans la chimie du rhénium en phase solide. On a spécialement étudié les propriétés chimiques des systèmes du type : rhénium-oxygène, rhénium-oxygène-calcium, rhénium-oxygène-ammonium.

La méthode d'expérimentation utilisée repose surtout sur l'identification radiocristallographique et l'analyse chimique des produits obtenus dans les réactions entre solides pulvérulents soit sous vide, soit en présence d'un gaz donné de pression et de composition déterminées.

I

Les seuls oxydes de rhénium obtenus ainsi par voie thermique sont : ReO_2, ReO_3, Re_2O_7. La réduction de ReO_3 par le rhénium métallique conduit à l'oxyde ReO_2, ce dernier ne donne aucun oxyde inférieur, ni par thermolyse, ni par réduction ménagée à l'hydrogène.

L'oxyde ReO_3 est le moins stable thermiquement et sa thermolyse de 300° à 500° est complexe. Elle ne libère que 1 atome d'oxygène sur 12 ; laisse un résidu de ReO_2 avec sublimation de Re_2O_7 :

$$8ReO_3 \rightarrow 4ReO_2 + 2Re_2O_7 + O_2.$$

Ce comportement du rhénium accentue plus nettement encore les caractères qui le distinguent du manganèse.

II

Une première étude méthodique du système rhénium-oxygène-calcium, permet de donner quelques conclusions générales qui pourraient servir de jalons pour une étude des autres oxométallates de rhénium. De tels composés existent et les plus nombreux correspondent aux degrés d'oxydation supérieurs du rhénium. Cependant, ceux qui correspondent aux degrés d'oxydation 5 et 6 du rhénium sont plus difficiles à obtenir. On peut les préparer assez facilement, soit par combinaison directe des oxydes métalliques : Re_2O_7, CaO, Re_2O_7, 5CaO, ReO_2, 3CaO ou $Ca(ReO_4)_2$, $Ca_5(ReO_6)_2$, Ca_3ReO_5, soit par réactions secondaires à partir de ces premiers composés formés : trois phénomènes sont en jeu : thermolyse, réduction par le rhénium ou l'hydrogène, dismutation.

La réduction des composés rhénium-oxygène-calcium par le rhénium métal conduit au degré d'oxydation 4 comme dans le cas des oxydes ReO_3 ou Re_2O_7.

Le degré d'oxydation 5 apparaît soit par oxydation ménagée du degré 4, soit comme intermédiaire lors de la thermolyse qui donne le degré 4 à partir du degré 7.

Le composé correspondant au degré d'oxydation 6 ne se forme pas par action directe de l'oxyde ReO_3 mais par dismutation de l'oxyde ReO_2, 1 atome de rhénium sur 3 passant à l'état métallique. L'évolution des diverses réactions est fortement influencée par la proportion d'oxyde de calcium. C'est l'oxyde le plus basique qui se forme généralement en présence de chaux. Pour le même degré d'oxydation du rhénium, le passage de l'un à l'autre des composés existants est facile par apport ou enlèvement de chaux. Le composé le plus basique est aussi le plus sensible à l'hydrolyse.

III

Le perrhénate d'ammonium est moins stable. Dès 300° il subit une réduction interne avec perte de son azote :

$$ReO_4NH_4 \rightarrow ReO_2 + 1/2\,N_2 + 2H_2O.$$

L'oxyde ReO_2 obtenu dans ces conditions contient un léger excès d'oxygène $ReO_{2,1}$. Il est cristallisé, mais diffère de la variété obtenue en réduisant ReO_3 par le rhénium qui est orthorhombique. Elle se transforme en cette dernière variété par chauffage à 600°. Dans ce cas la réduction ménagée du degré d'oxydation 7 du rhénium, conduit aussi au degré 4.

Au total, ce travail établit les conditions de filiation à partir de l'état solide des degrés supérieurs du rhénium 7-6-5 et 4 par trois modalités : thermolyse, réduction limitée, dismutation.

Il reconnaît l'existence de deux variétés cristallines du bioxyde ; l'une qui comporte un léger excès d'oxygène, donne l'autre par élévation de température sans réversibilité.

Il détecte une réaction de thermolyse assez curieuse qui dédouble le trioxyde en un mélange de bioxyde et anhydride perrhénique avec mise en liberté d'oxygène.

Enfin, il réalise la synthèse de divers types de composés entre la chaux et les oxydes Re_2O_7 ou ReO_3 ou ReO_2.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. B. Bravo, E. Griswald et J. K. Kleinberg. — *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 18.
(2) S. Tribalat. — *Ann. Chimie*, 1949, 4289.
(3) Eugène K. Main et Normann Davidson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3509.
Charles L. Rulfs et P. J. Elving. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 3284.
(4) I. et W. Noddack. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1933, **215**, 130.
(5) Biltz. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1933, **214**, 232.
(6) W. T. Smith, S. H. Long et G. E. Maxwell. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 354; 1951, **73**, 77, 658; 1949, **71**, 578.
(7) B. Scharnow. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1933, **215**, 184.
(8) Scholder. — *Ang. Chem.*, 1958, **70**, 583.
(9) R. C. Young et J. W. Irvine. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2648.
(10) Magneli. — *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 1038.
(11) Biltz, Wrigge et Meisel. — *Nachr. Götting. Ge.*, 2 janvier 1934, **2**, 163.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie Minérale,
Professeur A. Chrétien).

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3998. — 10-1959.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CÉMENTITES AU BORE, DES BORURES DE FER ET DU BORURE DE NICKEL Ni_3B (*)

Par Robert FRUCHART

INTRODUCTION

Les progrès incessants de la technique posent au sidérurgiste des problèmes nouveaux toujours plus nombreux et difficiles qui trouvent une solution soit dans l'élaboration plus scientifique des produits métallurgiques, soit dans la mise au point d'alliages nouveaux. Cette évolution a pour conséquence d'une part avec la stricte surveillance de la fabrication, la recherche d'une pureté de plus en plus grande, d'autre part l'addition aux aciers de nouveaux éléments.

Le bore fait partie des éléments nouveau venus en sidérurgie. Les progrès importants réalisés au cours des dernières années dans la préparation de bore pur permettent d'obtenir maintenant des borures métalliques doués de propriétés bien définies : l'obtention de bore pur facilite l'étude de l'action spécifique du bore sur les différents constituants des aciers. Il en est résulté un nouvel essor pour la chimie du bore et des borures métalliques.

Dans le cadre d'une étude générale des solutions solides que donnent les carbures de fer, étude poursuivie depuis une dizaine d'années au Laboratoire de Chimie minérale de Lille sous la direction de M. le Professeur Michel, nous avons entrepris la préparation et l'examen des phases carboborurées du fer et tout particulièrement l'influence propre du bore sur le composé essentiel qu'est la cémentite.

Plusieurs méthodes d'investigation ont été utilisées pour mener à bien les essais entrepris. L'analyse thermomagnétique dont l'importance dans l'étude des phases ferromagnétiques n'est plus à mettre en relief,

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour obtenir le titre d'ingénieur-docteur et soutenue le 25 mars 1958 devant la Commission d'examen.

nous a puissamment aidé par la facile interprétation de ses résultats. La diffraction X permet de suivre et de préciser d'une façon indiscutable les évolutions structurales.

Les phases étudiées apportent une contribution à l'étude du domaine particulier que constituent les solutions solides d'insertion où l'atome inséré impose des déformations sensibles au réseau métallique. Les spécialistes du ferromagnétisme trouveront avec les borures doubles de fer et de cobalt et les carboborures de fer de nouveaux exemples de solutions solides où l'évolution structurale s'accompagne d'une variation du point de Curie de plusieurs centaines de degrés.

Pour l'exposé de notre travail, nous adopterons le plan suivant :

Chapitre premier. — Contribution à la connaissance des borures de fer.

Chapitre II. — Préparation et étude structurale des cémentites au bore.

Chapitre III. — Détermination de la maille et de la structure de Ni_3B, prototype d'une nouvelle série de borures Me_3B.

CHAPITRE PREMIER

Contribution à la connaissance des borures de fer.

Introduction. — L'étude des « carboborures » de fer que nous nous sommes proposée suppose au préalable la connaissance exacte et précise des carbures et des borures de fer. Les carbures ont été l'objet de nombreuses recherches du fait de leur importance considérable en métallurgie ; leurs caractéristiques structurales et magnétiques sont déterminées. Par contre les borures de fer n'ont pas suscité pareil intérêt. Aussi dans un premier chapitre apporterons-nous une contribution à leur étude.

Dans un examen général des borures des métaux de transition, Kiessling (1) a montré récemment l'existence de liaisons de covalence qui unissent entre eux les atomes de bore. La tendance des atomes de bore à s'organiser dans l'édifice cristallin se développe au fur et à mesure que la teneur en bore augmente. Cette tendance se traduit par la formation de chaînes, de mailles hexagonales, d'assemblages tridimensionnels de bore. Cette organisation joue un rôle déterminant sur la structure : il en résulte qu'à une concentration atomique déterminée en bore, les atomes des métaux de transition adopteront un même arrangement spatial.

Il paraît donc intéressant de replacer les borures de fer dans le cadre

plus général de la classification de Kiessling, classification que nous allons exposer brièvement.

TABLEAU I

Classification des borures des métaux de transition.

Classe I		Classe II				Classe III	Classe IV	Classe V		
Me_4B	Me_2B	MeB				Me_3B_4	MeB_2	MeB_4	MeB_6	MeB_{12}
Orthorh.	Quadr.	Cubiq.	Orthorh.	Orthorh.	Quadr.	Orthorh.	Hexag.	Quadr.	Cubiq.	Cubiq.
Cr_4B	Cr_2B	ZrB	CrB	MnB	MoB	V_3B_4	TiB_2	CeB_4	YB_6	ZrB_{12}
Mn_4B	Mn_2B	RuB	NiB	FeB	WB	Cr_3B_4	VB_2	ThB_4	LaB_6	UB_{12}
	Fe_2B	OsB	TaB	CoB		Mn_3B_4	CrB_2	UB_4	CeB_6	
	Co_2B	RhB	NbB			Ta_3B_4	ZrB_2		PrB_6	
	Ni_2B	IrB				Nb_3B_4	NbB_2		NdB_6	
	Mo_2B						RuB_2		GdB_6	
	W_2B						RhB_2		ErB_6	
	Ta_2B						HfB_2		ThB_6	
	Ru_2B						TaB_2			
							OsB_2			
							IrB_2			
							UB_2			

I. — Classification des borures des métaux de transition.

Tous les borures des métaux de transition appartiennent ou dérivent des types suivants classés d'après leur concentration atomique en bore : Me_4B, Me_2B, MeB, Me_3B_4, MeB_2, MeB_4, MeB_6, MeB_{12}. Kiessling les range en cinq classes (tableau I) suivant l'organisation des atomes de bore dans l'édifice cristallin :

1° Borures à atomes de bore « isolés ».
2° Borures à chaînes de bore.
3° Borures à doubles chaînes de bore.
4° Borures à mailles hexagonales de bore.
5° Borures à réseau tridimensionnel de bore.

1° **Borures à atomes de bore « isolés »** (fig. 1 *a*). — La littérature signale deux types de borures de cette classe : Me_4B orthorhombique et Me_2B quadratique. Les atomes de bore se trouvent dans des sites cristallographiques dont les dimensions sont supérieures au rayon atomique du bore R_B. Dans ces structures, les distances B — B sont très

supérieures à $2R_B$, les atomes de bore n'échangent pas de liens de covalence.

Le borure de fer Fe_2B fait partie de cette classe. Dans le dernier chapitre, nous présenterons un nouveau borure du type Me_3B qui appartient également à cette catégorie.

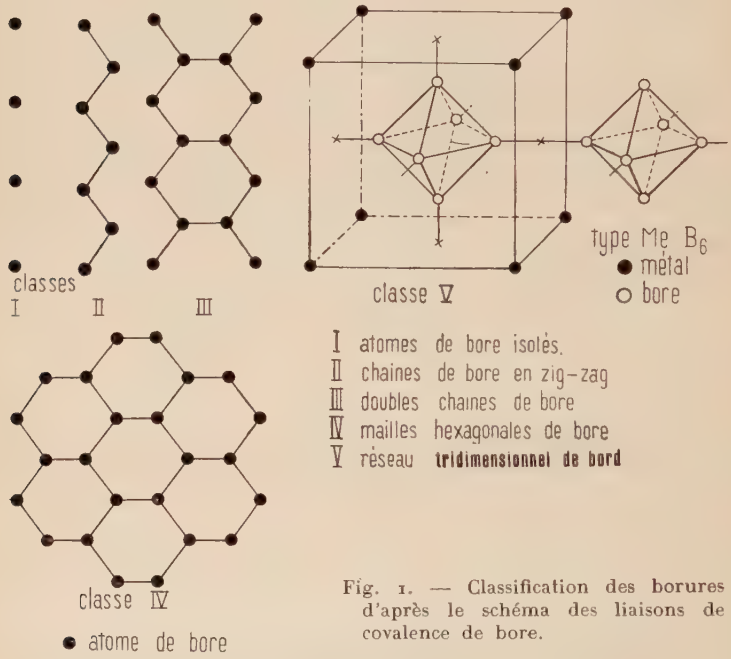


Fig. 1. — Classification des borures d'après le schéma des liaisons de covalence de bore.

2° **Borures à chaînes de bore en « zigzag »** (fig. 1 *b*). — Les borures du type MeB de structure quadratique ou orthorhombique forment trois sous-groupes qui présentent une analogie marquée du fait de la présence de chaînes de bore en « zigzag », chaînes situées dans des canaux de section triangulaire délimités par des atomes métalliques (fig. 2). FeB fait partie de cette classe.

Un quatrième sous-groupe de borures MeB possède une structure cubique mais ces borures, pour lesquels la position des atomes de bore reste discutée, semblent appartenir à la précédente classe des borures à atomes de bore « isolés ».

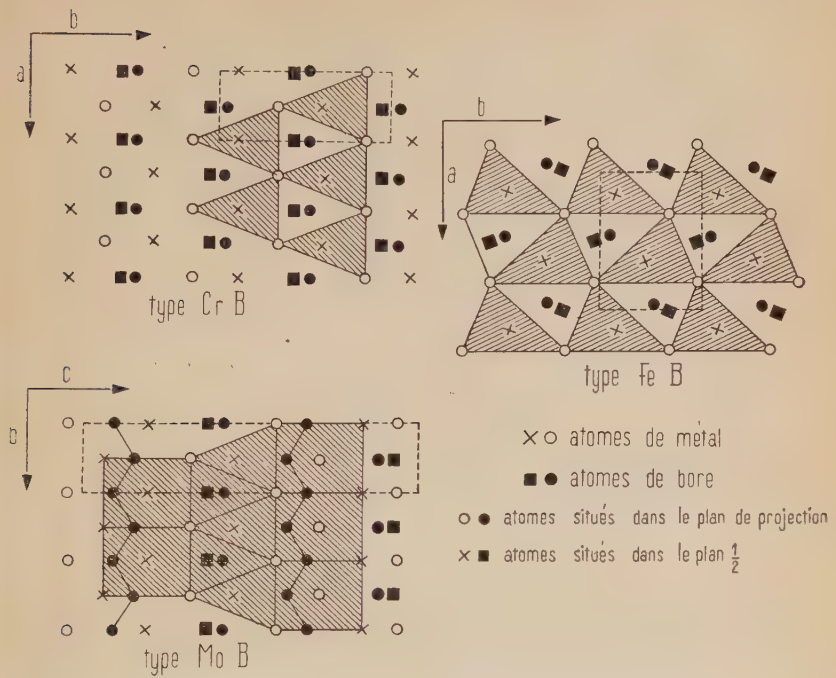


Fig. 2. — Structure des borures à chaînes de bore.

3° **Borures à atomes de bore en doubles chaînes** (fig. 1 *c*). — Les borures de cette catégorie du type Me_3B_4 assurent une transition entre les classes 2 et 4. Ils tiennent des borures de la classe 2 par l'existence de chaînes de bore et des borures de la classe 4 par la formation de mailles hexagonales de bore. Ces borures ont une symétrie orthorhombique.

4° **Borures à mailles hexagonales de bore** (fig. 1 *d*). — Les borures du type MeB_2 possèdent une structure hexagonale composée par un arrangement hexagonal des atomes de bore. Les nombreux borures de ce type, malgré la diversité de structure des métaux dont ils dérivent, montrent d'une façon très apparente l'influence spécifique du bore sur la structure des borures.

5° **Borures à réseau tridimensionnel de bore** (fig. 1 *e*). — La formation d'un véritable réseau de bore dans lequel se trouvent isolés les atomes métalliques s'affirme quand on passe de MeB_4 à MeB_6, puis à MeB_{12}. Les borures du type MeB_4 sont quadratiques, les autres MeB_6 et MeB_{12} ont une structure cubique.

II. — Étude des borures de fer.

A. **Études antérieures.** — Les premiers travaux sur les borures de fer remontent à Moissan (2) (3). Binet du Jassoneix signale (4) (5) l'existence de trois borures de fer Fe_2B, FeB, FeB_2. Wever et Muller ont fait une étude par l'analyse thermique (6). L'existence des borures de fer Fe_2B et FeB a été confirmée par l'analyse cristalline aux rayons X en particulier par les travaux de Bjurstrom et Arnfelt (7).

Hägg (8), Hendricks et Kosting (9) ont déterminé respectivement les structures de Fe_2B et FeB.

Fe_2B possède une symétrie quadratique (7) du type Al_2Cu (8) :

$$a = 5{,}109\ \text{Å} \qquad b = 4{,}248\ (^1).$$

C'est un composé ferromagnétique. Binet du Jassoneix (4) fixe son point de Curie à 725° C, Fallot à 739° C.

FeB a une symétrie orthorhombique (7) :

$$a = 5{,}506\ \text{Å} \qquad b = 4{,}061 \qquad c = 2{,}952\ (^1).$$

B. **Méthode de préparation.** — Les études antérieures sur les borures de fer ont été réalisées sur des échantillons obtenus par fusion de fer et de bore. La pureté du bore que l'on savait alors préparer était médiocre et l'on peut craindre aux températures élevées qu'exige la fusion, qu'une attaque du creuset ait eu lieu, augmentant encore la teneur en impuretés. Nos préparations sont basées sur la diffusion dans le fer d'un bore très pur. Cette méthode qui présente l'avantage de réduire fortement la température nécessaire à la réaction diminue d'autant les risques de pollution. Nous opérons à des températures de l'ordre de 750° C en ampoules de silice vidées d'air, par chauffage de mélanges de bore électrolytique pulvérulent à 99,5 p. 100 de pureté et d'un fer finement divisé, très pur, obtenu par réduction d'oxyde de fer dans l'hydrogène vers 550° C. Après réaction l'ampoule de silice ne présente aucune trace d'attaque. Nous obtenons des poudres finement cristallisées qui se prêtent bien à l'analyse cristalline par la méthode Debye-Scherrer. Le bore commence à réagir sur le fer avec une vitesse appréciable vers 550° C La vitesse de diffusion augmente avec la température : le temps de réaction de l'ordre d'une journée vers 750° C se réduit à quelques heures vers 1 000° C dans nos opérations.

Notre étude confirme l'existence de deux borures de fer Fe_2B et FeB que nous présenterons successivement.

---

(1) Valeurs de Bjurstrom et Arnfelt converties de l'unité kX à l'unité angström.

C. **Étude de Fe_2B.** — Le borure Fe_2B s'obtient pour une concentration atomique de 33,3 p. 100. De structure quadratique il est du type Al_2Cu. Les atomes de bore se trouvent isolés les uns des autres, dans des sites de 0,97 Å de rayon moyen, dimension nettement supérieure au rayon atomique du bore de 0,87 Å, ce qui prouve qu'ils n'échangent aucun lien de covalence.

Les valeurs des paramètres s'accordent bien avec les données de la littérature. Nous avons mesuré :

$$a = 5{,}111 \pm 0{,}001 \text{ Å}$$
$$b = 4{,}248 \pm 0{,}001 \text{ Å}$$

alors que Bjurstrom et Arnfelt (7) donnent :

$$a = 5{,}109 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$
$$b = 4{,}248 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

Fe_2B est ferromagnétique ; son point de Curie se situe à 742° C. Notre détermination n'est pas très éloignée de la valeur trouvée par Fallot : 739° C sur un produit certainement moins pur.

La constance des paramètres cristallins, la fixité du point de Curie lorsque la teneur en bore des préparations s'écarte légèrement de la valeur théorique de 33,3 p. 100 montrent qu'il n'existe pas d'écart sensible à la stœchiométrie.

D. **Étude de FeB.** — Le second borure de fer FeB s'obtient pour une concentration atomique en bore égale à 50 p. 100. C'est un composé ferromagnétique, fait jamais signalé jusqu'ici. Son point de Curie se situe à 309° C.

1° Étude structurale. — Nous avons observé des différences dans la structure suivant les conditions de préparation. Il faut souligner cependant que les modifications structurales observées n'affectent pas le point de Curie qui reste à 309° C, quel que soit le mode de préparation.

Un mélange intime de fer et de bore en poudre, dans les proportions stœchiométriques de FeB donne des résultats différents suivant la température à laquelle à été conduite la diffusion :

a) *à 1 200° C.* — La réaction est pratiquement totale après quelques heures de diffusion. La diffraction X montre une analogie complète avec la phase FeB décrite par Bjurstrom et Arnfelt (7), phase qu'ils avaient obtenue par fusion. Les paramètres que nous mesurons sont les suivants :

$$a = 5{,}501 \text{ Å} \qquad b = 4{,}058 \qquad c = 2{,}948$$

valeurs peu différentes de celles qu'avaient trouvées Bjurstrom et Arnfelt (7) :

$$a = 5{,}506\ \text{Å} \qquad b = 4{,}061 \qquad c = 2{,}952\ ;$$

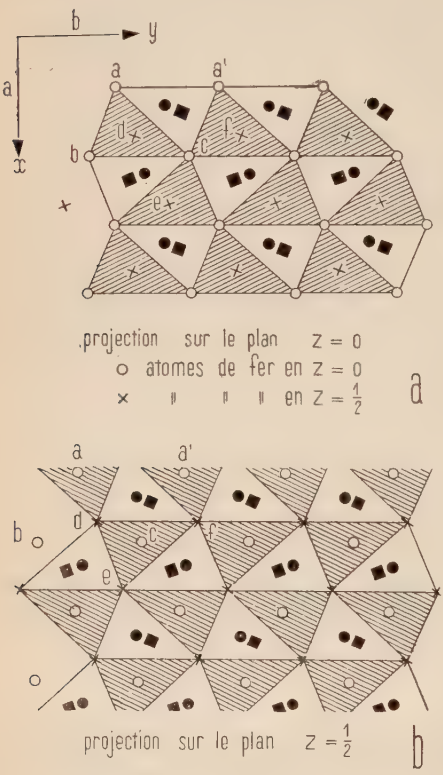


Fig. 3. — Structure de FeBβ.

b) *à 750° C.* — La réaction est pratiquement terminée après une journée de diffusion. Nous obtenons un cliché de diffraction différent du précédent. Ce nouveau cliché (tableau II et fig. 4) conserve une parenté certaine avec le cliché de diffraction de FeB précédemment obtenu. Il s'en déduit par la suppression d'un certain nombre de raies et l'apparition d'une raie nouvelle à laquelle on ne peut affecter d'indices de Miller entiers. Des mesures précises au microphotomètre ne font pas apparaître de variations des distances réticulaires correspondant aux raies de diffraction communes aux deux clichés.

Sans préjuger du phénomène, nous appellerons dans la suite de l'exposé forme α la phase obtenue à basse température vers 750° C et forme β la phase FeB de haute température ;

c) *à des températures intermédiaires comprises entre 750° et 1 200° C.* — Le diagramme X obtenu peut être considéré comme la superposition des diagrammes X des deux formes α et β. Suivant la température de diffusion on obtient des clichés par diffraction qui passent d'une façon continue de la forme α à la forme β.

L'étude du phénomène nécessite au préalable la détermination de la formule chimique de la forme α.

Planche I

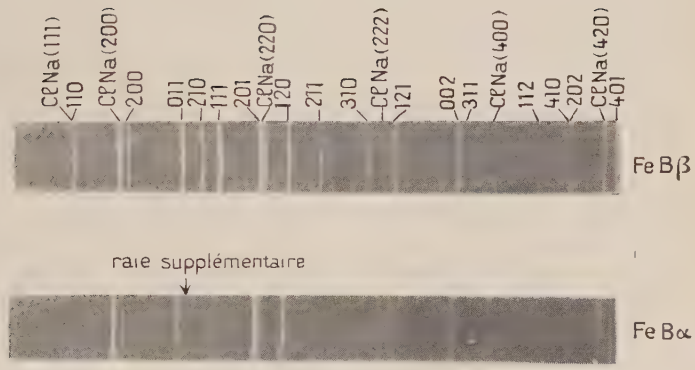


Fig. 4. — Clichés de diffraction X de FeBα et FeBβ (λ = Kα du fer-étalon ClNa).

TABLEAU II. — *Spectres de diffraction X de* FeBα *et* FeBβ.

FeB forme β			
hkl	Int.	*d* mes.	*d* calc.
110	f	3,27	3,2654
200	F⁻	2,7504 (*)	2,7505
011	TF	2,3856 (*)	2,3850
210	F⁻	2,2768 (*)	2,2768
111	TF	2,1877 (*)	2,1882
201	TF	2,0107 (*)	2,0111
120	TF	1,9036 (*)	1,9035
211	m⁺	1,8021 (*)	1,8020
310	m⁺	1,6702 (*)	1,6710
121	F⁻	1,5990 (*)	1,5992
002	m	1,4740 (*)	1,4740
311	tf	1,4537 (*)	1,4537
112	tf	1,3432 (*)	1,3435
410	m⁻	1,3027 (*)	1,3025
202	m⁻	1,2993 (*)	1,2992
401	m	1,2467 (*)	1,2463
321	F	1,2358 (*)	1,2352
230	f	1,215	1,2138
131	m	1,202	1,1998
122	F	1,168	1,1655
231	m	1,125	1,1224
312	m⁺	1,106	1,1054
330	f	1,090	1,0885
421	tf	1,064	1,0620
040	m	1,015	1,0145
322	m	0,999	0,9972

(*) Mesures sur enregistrement microphotométrique.

$a = 5{,}501$
$b = 4{,}058$
$c = 2{,}948$
Unité : Å

FeB forme α		
	F	2,7503 (*)
	F	2,3846 (*)
(1)	m⁺	2,3274 (*)
	m⁻	2,1888 (*)
	TF	2,0103 (*)
	TF	1,9040 (*)
	F	1,5996 (*)
	F	1,4742 (*)
	f	1,2996 (*)
	m	1,2459 (*)
	F	1,2355 (*)
	TF	1,165
	F	1,015

(1) Raie supplémentaire.

2° Analyse chimique de la forme α. — Il fallait avant d'élucider le mécanisme de la transformation α → β connaître la constitution de FeB α.

La forme α préparée en présence d'un excès de bore, de manière à assurer une combinaison totale du fer, est attaquée par SO_4H_2 6N à 125° C. Dans ces conditions le bore libre n'est pas attaqué pendant que le borure se dissout lentement.

Le dosage du fer est fait par le bichromate en présence de diphénylamine sulfonée. L'acide borique est dosé par la baryte en présence de glycérine, après une élimination du fer sur cathode de mercure. Les résultats de la détermination du bore oscillent entre 15,9 p. 100 et 16,8 p. 100. Ils encadrent la valeur théorique correspondant à FeB qui est de 16,23 p. 100. Ce dosage montre que nous avons affaire au borure FeB qui se présente sous deux aspects différents.

3° Facteurs d'évolution de la forme α en la forme β. — La forme α évolue vers la forme β sous l'effet d'un chauffage prolongé.

La vitesse de passage très faible à 750° C augmente très rapidement au-dessus de 1 000° C. Un excès de bore favorise la formation de la forme α et ralentit considérablement le passage α → β. Après des chauffages très prolongés de la forme β à différentes températures, c'est toujours cette forme que l'on observe. Des trempes à des températures variées n'apportent aucune modification.

Comme le passage α → β présente des caractères inusités, nous avons pensé que des borures de la forme Me B où Me est un métal voisin du fer, pourraient, par leur étude, nous donner des documents nouveaux.

4° Étude des borures MnB et CoB. — Les deux borures MnB et CoB ont été préparés par diffusion de la même manière que FeB. Aucune variation dans les clichés de diffraction de CoB n'a été constatée entre 600° et 1 100° C. Par contre MnB montre une analogie complète avec FeB.

MnB préparé par diffusion du bore dans du manganèse à 99,9 p. 100 donne vers 750° C une forme α en tout point semblable à la forme α de FeB. Cette forme α évolue par chauffage irréversiblement vers une forme β analogue à FeB. MnB obtenu par action du bore sur MnO à 900° se présente sous la forme α : B_2O_3 formé dans la réduction de l'oxyde par le bore a pour effet de gêner fortement le passage α → β.

5° Interprétation de la transformation α → β de FeB. — Cette interprétation nécessite une connaissance détaillée de la structure de FeB β.

Le motif cristallin (fig. 2) est constitué d'atomes de fer disposés aux sommets de prismes trigonaux. Ces prismes s'empilent suivant la direction de l'axe *c*, formant ainsi des « canaux » de section triangulaire dans lesquels alternativement prennent place soit des alignements d'atomes de fer à raison d'un atome de fer par prisme, soit des chaînes

de bore en « zigzag » à raison de deux atomes de bore par prisme trigonal.

Pour tenir compte des variations d'intensité de raies de diffraction entre les formes α et β on doit admettre un arrangement différent des atomes de fer, car ces atomes interviennent pratiquement seuls dans la diffraction. Cependant, les points communs aux deux formes, même point de Curie, égalité de nombreuses distances réticulaires, le caractère continu de la transformation laissent penser que le passage de la forme α à la forme β se fait par un mécanisme progressif qui ne perturbe pas les distances Fe — Fe ou même Fe — B. La finesse des raies de diffraction montre une organisation cristalline à grande distance vis-à-vis des dimensions de la maille élémentaire. La possibilité d'un écart à la stœchiométrie, réduite dans des limites assez étroites par l'analyse chimique s'accorde assez difficilement avec la fixité du point de Curie et la constance des distances réticulaires. De même l'idée d'une surstructure se heurte au caractère de non-réversibilité de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

Or on peut remarquer que les atomes de bore (fig. 3 *a*) occupent des prismes trigonaux (projection $aa'c$) à raison de deux atomes de bore par prisme. Des prismes absolument identiques (projection abc) contiennent des atomes de fer à raison d'un atome de fer par prisme. Cette organisation laisse une possibilité d'échange de position d'un atome de fer avec deux atomes de bore voisins sans modification des distances interatomiques fer-fer. Si l'on admet la permutation possible des chaînes de bore et des chaînes de fer dans les « canaux », on doit également étendre cette possibilité d'échange de deux atomes de bore à un atome de fer quelconque. En effet, les figures 3 *a* et 3 *b* montrent que les atomes de fer *a* et *d* jouent des rôles identiques. La projection suivant le plan $z = 0$ est identique à la projection suivant le plan $z = 1/2$.

Si l'on tient compte de la tendance des atomes de bore à former des chaînes, on pourrait admettre que cette tendance est contrariée dans la forme α et se satisfait progressivement au cours du passage $\alpha \rightarrow \beta$. Autrement dit, la forme α serait le résultat d'imperfections cristallines dans lesquelles les chaînes d'atomes de bore au lieu de se développer longuement seraient interrompues et remplacées dans un « canal » par des atomes de fer alignés, et réciproquement. Les chaînes bore — bore qui succèdent aux empilements d'atomes de fer seraient de dimensions très réduites dans la forme α. Il en résulterait, à la faveur d'une augmentation de l'énergie d'agitation thermique et sous l'effet de la tendance des atomes de bore à s'organiser en chaînes, une diminution progressive du nombre des défauts d'empilement, ce qui reviendrait à un allongement progressif des chaînes de bore.

Ce mécanisme expliquerait le fait que la forme α est une forme transitoire qui évolue d'autant plus rapidement qu'elle est portée à plus

haute température. Le passage $\alpha \rightarrow \beta$ est irréversible par le fait que la forme β est dans un état d'énergie moindre. Cette hypothèse interprète bien les faits structuraux et la stabilité du point de Curie.

E **Étude des solutions solides** (Fe, Co)B. — L'isomorphisme des borures FeB (β) et CoB nous a incité à l'étude des solutions solides (Fe, Co)B. Ces phases s'obtiennent aisément par diffusion du bore dans un ferrocobalt obtenu par réduction dans l'hydrogène d'oxydes de fer et de cobalt coprécipités.

TABLEAU III

Caractéristiques des phases $Fe_xCo_{1-x}B$.

Concentration atomique en cobalt	Points de Curie	Paramètres cristallins		
		a Å	b Å	c Å
FeB	309° C	5,501	4,058	2,948
4,6	285° C			
14,3	236° C			
22,7	179° C	5,462	4,038	2,962
26,3	163° C			
32,0	130° C			
45,3	57° C	5,415	4,017	2,980
53,4	— 1° C			
59,9	— 51° C			
65,8	— 98° C	5,364	3,997	3,000
83,9		5,307	3,977	3,024
CoB		5,246	3,958	3,046

1° ÉTUDE STRUCTURALE ET MAGNÉTIQUE. — Les solutions solides (Fe, Co)B riches en fer préparées vers 750° C montrent qu'il existe également une forme α de ces solutions solides. Cette forme transitoire s'estompe au fur et à mesure que la concentration en cobalt augmente.

De FeB à CoB on obtient une suite de solutions solides continues de structure orthorhombique. Ces phases sont ferromagnétiques du côté de FeB et paramagnétiques dans la région de CoB. On obtient de cette façon des solutions solides dont le point de Curie descend sur plusieurs centaines de degrés. La continuité de structure avec la substitution progressive du cobalt au fer se traduit par la courbe de variation du point de Curie et les courbes de variation des paramètres cristallins en fonction de la concentration atomique en cobalt (tableau III, fig. 5, 6 et 7).

Fig. 5.

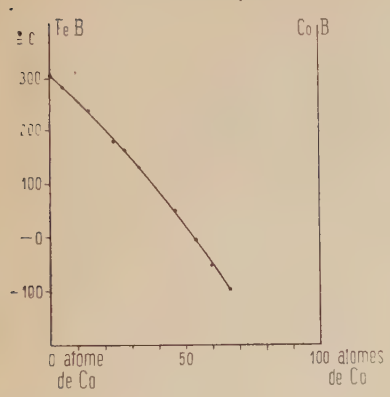
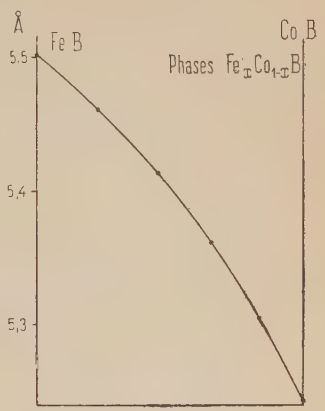


Fig. 6.



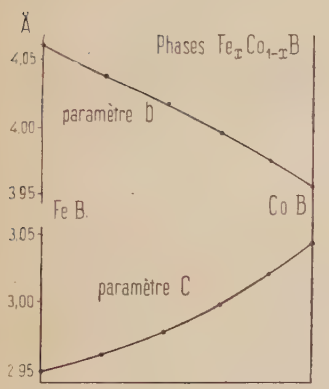


Fig. 7.

Fig. 5. — Variation du point de Curie des solutions solides $Fe_xCo_{1-x}B$.

Fig. 6. — Variation du paramètre a des solutions solides $Fe_xCo_{1-x}B$.

Fig. 7. — Variation des paramètres b et c des solutions solides $Fe_xCo_{1-x}B$.

F. Conclusion. — Dans une étude des borures de fer nous avons :

1° Vérifié la structure de Fe_2B et précisé son point de Curie qui se situe à 742° C.

2° Établi que le borure FeB est ferromagnétique. Son point de Curie se situe à 309° C. Il présente avant d'atteindre sa forme définitivement stable un arrangement transitoire (forme dite α).

CHAPITRE II

Les cémentites au bore. Préparation et étude structurale.

Introduction. — Un nombre important de publications (10 à 21) ont été consacrées ces dernières années aux propriétés des aciers au bore. Si l'action de ce métalloïde sur les propriétés mécaniques et thermiques a été très étudiée, on connaît peu l'influence spécifique de cet élément sur les différents constituants des aciers. Un seul article à notre connaissance dans la littérature traite de l'influence du bore sur le composé fondamental qu'est la cémentite : il signale une action très marquée sur le point de Curie (22). Nous nous sommes proposé une étude à l'aide de l'analyse thermomagnétique et de la diffraction aux rayons X, de l'influence du bore sur les caractéristiques structurales et magnétiques de la cémentite. Nous nous sommes attaché à établir l'existence de cémentites substituées au bore, à déterminer l'importance de la substitution, sa nature ainsi que son mécanisme (30). L'étude de la stabilité des composés obtenus nous permettra de comparer l'action du bore à celle exercée par d'autres éléments : Ni, Co, N, S, P, Mn, Si qui ont fait l'objet d'études similaires.

A. — Étude de la diffusion du bore dans la cémentite.

1 **Généralités.** — Des méthodes diverses ont été utilisées dans la préparation de cémentites substituées de haute pureté. Elles varient suivant que la substitution porte sur le métal ou sur le métalloïde et diffèrent également avec les propriétés chimiques et physiques du substituant.

Les cémentites au cobalt, au nickel s'obtiennent aisément par carburation en phase gazeuse d'oxyde de fer et d'oxyde de cobalt ou de nickel coprécipités (23 et 24) ; les cémentites à l'azote (25) se forment par carbonitruration à l'aide d'un mélange gazeux carburant chargé d'ammoniac. La transposition de cette méthode au cas du bore consisterait à utiliser les borures d'hydrogène dans une « carboboruration ». Mais le plus stable des borures d'hydrogène B_2H_6, loin d'avoir la stabilité de NH_3, se dissocie complètement vers 200° C. Son emploi comme agent de boruration du fer mène à des dépôts superficiels de bore. Cet essai négatif de boruration en phase gazeuse nous a conduit

à étudier les modifications qui surviennent au sein de la cémentite au cours de la diffusion du bore.

Pour éliminer le jeu incohérent des impuretés, il est nécessaire de partir d'une cémentite très pure que nous préparons de synthèse par carburation d'oxydes de fer à 550° C sous l'effet d'un mélange $CO + H_2$. Cette cémentite, préparée en petites quantités, se présente sous forme d'une poudre fine de coloration gris clair uniforme sans carbone de dépôt. Nous l'utilisons après contrôle à l'analyse thermomagnétique, qui permet d'affirmer par l'absence de Fe_3O_4 résiduel une carburation complète des oxydes de départ.

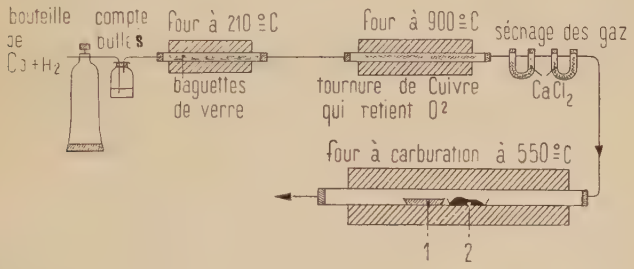


Fig. 8. — Préparation de la cémentite pure de synthèse.

Nous avons pu éviter la formation de carbone de dépôt toujours à redouter en opérant de la manière suivante : nous plaçons (fig. 8) dans le four de carburation deux nacelles : la première contient un peu d'oxyde Fe_2O_3 : son rôle sera d'amorcer le dépôt de carbone. La seconde nacelle contient l'oxyde Fe_2O_3 que l'on destine à être transformé en cémentite pure. En réglant le débit gazeux de manière à obtenir une lente carburation, on observe d'abord la formation de Fe_3O_4 noir ; la teinte vire ensuite au gris dans la seconde nacelle pendant qu'un dépôt envahissant de noir de carbone se développe dans la nacelle de tête On obtient en fin de carburation une cémentite gris clair de coloration à peine plus foncée que celle d'une poudre de fer réduite à 550° C.

Le bore électrolytique utilisé, pulvérulent, titre 99,5 p. 100 de pureté.

Nos essais de diffusion furent effectués dans des ampoules de silice vides d'air, par chauffage de mélanges intimes de bore et de cémentite. Le bore diffuse et réagit sur la cémentite ; les phénomènes dépendent essentiellement de deux facteurs : le temps de chauffage et la concentration en bore. La température de diffusion intervient uniquement dans la vitesse de l'évolution sans en changer les résultats. Pour éviter la décomposition de la cémentite, nous opérons au-dessous de 600° C.

A cette température où la vitesse de diffusion du bore est notable, on n'a pas à craindre de décomposition thermique.

2. **Étude des facteurs de la diffusion.** — 1° Temps de diffusion. — Des analyses thermomagnétiques répétées à intervalles réguliers sur un mélange cémentite-bore à 20 p. 100 en poids de bore, porté à 575° C, permettent de suivre la marche de la diffusion et ses différents effets. L'évolution se fait en deux temps :

a) *Premier temps.* — Si l'on opère au-dessous de 550° C le point de Curie de la cémentite n'est pas affecté et reste à 214° C même après un chauffage prolongé en présence de bore. Au-delà de 550° C la diffusion devient sensible et l'on constate après un chauffage jusque 575° C une modification de la courbe d'aimantation au voisinage du point de Curie (fig. 9 *b*). La courbe d'aimantation s'incurve davantage à la suite de chaque traitement (fig. 9 *c*) et finit par descendre progressivement de 210° C environ jusqu'à une température qui peut atteindre 542° C (fig. 9 *d*).

b) *Deuxième temps.* — Si l'on continue le chauffage à 575° C, il apparaît une phase ferromagnétique dont le point de Curie se fixe à 742° C (fig. 10 *a* et 10 *b*) ; il se forme ensuite une seconde phase ferromagnétique avec un point de Curie à 306° C. Chaque nouvelle phase se forme au détriment de la précédente (fig. 10 *c* et 10 *d*).

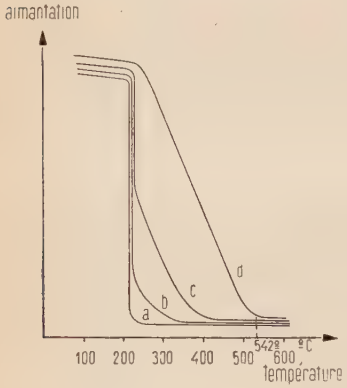


Fig. 9.

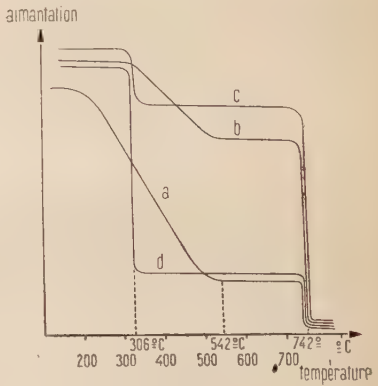


Fig. 10.

Fig. 9. — Premier temps de l'évolution thermique de la cémentite en présence de 20 p. 100 en poids de bore, à 575° C, d'après l'analyse thermomagnétique.

Fig. 10. — Deuxième temps de l'évolution thermique de la cémentite en présence de 20 p. 100 en poids de bore, à 575° C, d'après l'analyse thermomagnétique.

L'analyse aux rayons X menée parallèlement montre, au cours du premier temps de l'évolution, que les clichés de diffraction deviennent de plus en plus flous au fur et à mesure que la diffusion avance ; dans le second stade de l'évolution, des raies fines se manifestent, qui caractérisent le borure Fe_2B. Il apparaît ensuite le borure « FeB α » que nous avons décrit dans le premier chapitre.

2° Concentration en bore. — L'analyse thermomagnétique permet de comparer l'évolution de divers mélanges de cémentite et de bore chauffés sous vide à 600° C pendant 48 heures, lorsque la concentration en bore du mélange initial varie.

a) *Pour des teneurs inférieures à 5 p. 100 en poids de bore.* — La courbe d'aimantation en fonction de la température ne montre plus une chute brutale à 214° C (point de Curie de la cémentite pure) mais descend progressivement jusqu'à une température qui peut atteindre 542° C (fig. 11 *b* et 11 *c*). Les clichés de rayons X de ces échantillons, très flous, ne permettent pas de mesures.

b) *Pour des teneurs comprises entre 5 et 9 p. 100 en poids de bore.* — La courbe d'aimantation continue à descendre progressivement de 214° C à 542° C mais il apparaît également une phase ferromagnétique dont le point de Curie se situe à 742° C. Cette phase est identifiée aux rayons X comme étant le borure Fe_2B (fig. 12 *a*). La

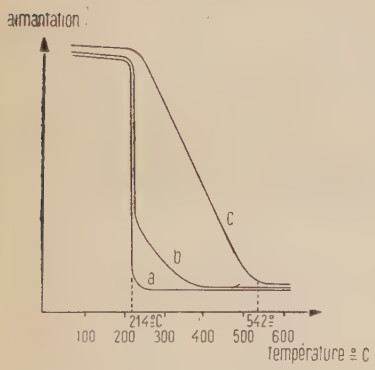


Fig. 11.

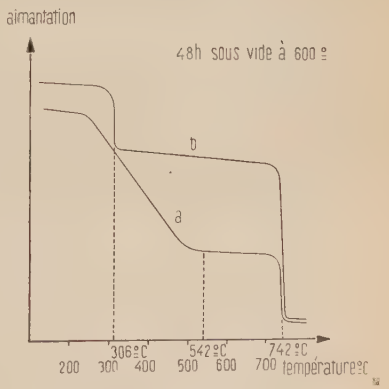


Fig. 12.

Fig. 11. — Analyses thermomagnétiques de mélanges cémentite-bore portés 48 heures à 600° C.
a) cémentite pure ; *b*) cémentite + 2 p. 100 de bore ;
c) cémentite + 5 p. 100 de bore.

Fig. 12. — Analyses thermomagnétiques de mélanges cémentite-bore portés 48 heures à 600° C.
a) mélange à 7 p. 100 de bore ; *b*) mélange à 12 p. 100 de bore.

quantité de Fe_2B qui se forme s'accroît lorsque la proportion de bore augmente ; vers 9 p. 100 en poids de bore le borure Fe_2B est seul présent.

c) *Pour des teneurs supérieures à 9 p. 100.* — A côté de Fe_2B apparaît la phase « FeB α » phase très peu modifiée par la présence de carbone qui provient de la décomposition de la cémentite. FeB se forme au détriment de Fe_2B quand le pourcentage de bore continue à croître (fig. 12 *b*).

Les paramètres cristallins de Fe_2B et FeB restent inchangés aux erreurs de mesure près. Par contre le point de Curie de FeB s'abaisse de 3° C en présence de carbone et se fixe à 306° C.

3. Interprétation des résultats. — La formation de solutions solides qui dérivent de la cémentite explique aisément les résultats observés pour des concentrations faibles en bore au début de la diffusion. Les phases obtenues sont hétérogènes du fait de la lenteur de la diffusion dans l'état solide. Cette hétérogénéité des préparations se traduit dans les courbes d'aimantation par un étalement du point de Curie et sur les clichés X par des raies floues qui témoignent de variations sensibles des paramètres cristallins.

Ces solutions solides carboborurées se forment pour des teneurs faibles en bore ; au-delà d'un pourcentage limite de l'ordre de 5 p. 100 apparaissent les borures de fer. L'analyse thermomagnétique d'un échantillon de cémentite contenant 9 p. 100 en poids de bore, valeur un peu supérieure à celle nécessaire à la transformation totale de la cémentite en borure Fe_2B montre effectivement une destruction totale de la cémentite avec formation de Fe_2B après 5 jours de chauffage à 650° C.

Au-delà de 9 p. 100 les deux borures Fe_2B et FeB se forment sans que leurs paramètres cristallins ne soient affectés par la présence de carbone. Cependant la vitesse de formation des borures à partir de la cémentite est sensiblement plus rapide si on la compare à la vitesse de formation des borures par diffusion du bore dans le fer à la même température. La présence de carbone semble accélérer la diffusion du bore dans le fer.

4. Conclusion. — Il résulte de ces essais que le pourcentage de bore impose la nature des phases obtenues en fin d'évolution quand on fait réagir par diffusion le bore sur la cémentite. On obtient les borures de fer si la quantité de bore nécessaire à leur formation a été introduite au départ. Pour des teneurs faibles en bore l'existence de carboborures de fer se trouve démontrée mais l'hétérogénéité des phases obtenues par diffusion interdit l'idée de mesurer les paramètres et les températures des points de Curie et rend nécessaire la mise au point de méthodes de préparations de phases carboborurées homogènes.

B. — Préparations de phases carboborurées homogènes.

1. **Introduction.** — Nous venons de voir que la diffusion du bore dans la cémentite conduite sans précautions spéciales mène à des phases carboborurées hétérogènes. Au cours de l'étude de la diffusion, nous avions observé que si l'on opère en présence d'un gros excès de bore chaque parcelle de cémentite, noyée dans le bore pulvérulent, se trouve placée dans des conditions plus favorables pour donner au chauffage des solutions solides homogènes. En chauffant pendant quelques minutes sous contrôle permanent de l'analyse thermomagnétique nous avons obtenu une chute de l'aimantation dans un domaine restreint de température de l'ordre de quelques dizaines de degrés au lieu d'observer un étalement du point de Curie sur quelques centaines de degrés.

Les clichés Debye-Sherrer sont alors suffisamment nets pour permettre la mesure des paramètres avec une précision de quelques centièmes d'angström mais les clichés de diffraction obtenus avec un monochromateur à cristal courbe restent flous ce qui interdit toute mesure précise. Ces mesures de paramètres cristallins sur clichés Debye-Scherrer ordinaires, sans prétendre à une grande précision, ont l'avantage de pouvoir rendre compte d'une déformation sensible de la maille de la cémentite sous l'action du bore et démontrent que la structure de la cémentite se conserve, ce qui implique l'existence de cémentites au bore.

Les borures de fer étant beaucoup plus stables que les carbures correspondants, nous avons tablé sur une action stabilisante du bore sur la cémentite pour la mise au point de méthodes de préparation de cémentites au bore véritablement homogènes.

2. **Préparation de cémentites au bore à partir de Fe_3C.** — Le principe de cette méthode de préparation est le suivant :

Au cours d'une diffusion à basse température, le bore entre en solution solide dans la cémentite. La structure cémentite n'est pas détruite, elle est au contraire stabilisée par le bore. On peut alors homogénéiser la solution solide à haute température tout en conservant cette structure. La méthode comporte donc deux temps :

a) Premier temps : stabilisation (fig. 13 *b*). — La cémentite de synthèse intimement mêlée au mortier avec une petite quantité de bore est chauffée à 575° C puis maintenue plusieurs jours à cette température.

Un contrôle thermomagnétique fixe la fin de cette première phase de la diffusion au moment où la chute d'aimantation commence au delà de 214° C. La cémentite forme alors une solution solide hétérogène stabilisée.

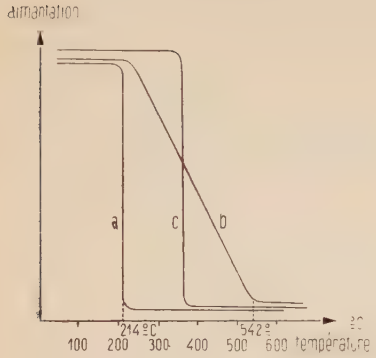


Fig. 13. — Préparation d'une cémentite au bore homogène suivie à l'analyse thermomagnétique.

a) cémentite de départ ; *b*) après le temps de stabilisation ; *c*) après le temps d'homogénéisation.

b) Deuxième temps : homogénéisation (fig. 13 *c*). — Un chauffage vers 900°-1 000° C d'une durée de l'ordre de 8 jours homogénéise la phase carboborurée. Cette homogénéisation se traduit par l'apparition d'un point de Curie bien défini. Parallèlement les raies de diffraction deviennent très fines sur les clichés obtenus en rayonnement monochromatisé sur cristal courbe

Cette méthode permet d'obtenir une série de cémentites à des concentrations diverses en bore qui peuvent être étudiées tant au point de vue structural que magnétique.

3. **Préparation de cémentites au bore à partir des éléments constitutifs Fe — C — B.** — On sait que la cémentite doit à sa stabilité relativement faible de se préparer difficilement par synthèse directe à partir des éléments qui la composent. Cette synthèse reste incomplète. Or nous venons de souligner l'influence stabilisante du bore. Il est dès lors possible de prévoir une préparation plus facile des cémentites au bore par synthèse à partir des éléments constitutifs fer-carbone-bore.

Le fer utilisé en poudre fine provient de la réduction d'oxyde de fer de grande pureté dans l'hydrogène. Nous avons employé des carbones d'origines diverses sans observer de différences :

Le carbone de dépôt qui se forme au cours de la préparation de la cémentite.
Le noir d'acétylène.
Le charbon de sucre.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en bore et le rôle de la concentration en carbone.

a) Influence de la concentration en bore. — Dans une série d'essais nous partons de mélanges fer-carbone dans les proportions stœchiomé-

triques de la cémentite soit 6,68 p. 100 de carbone. A ces mélanges fer-carbone sont ajoutées des quantités croissantes de bore. Le tout est porté sous vide à 1 000° C pendant 8 jours.

Pour des teneurs inférieures à 5 p. 100 en poids de bore. — L'analyse thermomagnétique décèle la présence de fer et d'une phase ferromagnétique dont le point de Curie bien marqué décroît légèrement lorsque la teneur en bore diminue. Les valeurs obtenues après 8 jours de chauffage à 1 000° C vont de 541° C à 528° C pour des mélanges contenant respectivement 5 et 1 p. 100 de bore. La quantité de fer restant diminue lorsque la teneur en bore croît et devient nulle pour un mélange contenant environ 5 p. 100 de bore.

Cet étalement des points de Curie s'accentue avec la durée du chauffage à 1 000° C. La valeur observée pour l'échantillon à 1 p. 100 de bore passe de 510° C après 15 jours de chauffage à 428° C après 1 mois à la même température. Par contre l'échantillon à 5 p. 100 de bore n'évolue plus et présente toujours un point de Curie à 542° C (fig. 14 *a*, 14 *b*, 14 *c*).

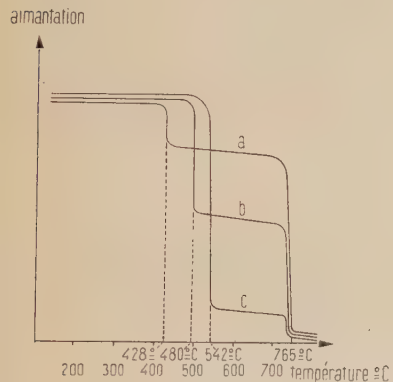


Fig. 14.

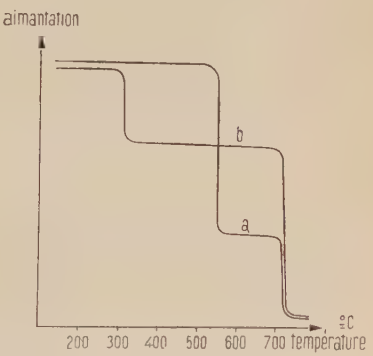


Fig. 15.

Fig. 14. — Analyses thermomagnétiques de mélanges Fe-B-C portés 1 mois à 1 000° C sous vide.
a) mélange à 1 p. 100 de bore ; *b*) mélange à 3 p. 100 de bore ; *c*) mélange à 5 p. 100 de bore.

Fig. 15. — Analyses thermomagnétiques de mélanges Fe-B-C portés 1 mois à 1 000° C sous vide.
a) mélange à 7 p. 100 de bore ; *b*) mélange à 12 p. 100 de bore.

Pour une même valeur des points de Curie les clichés de diffraction des phases obtenues à partir du fer du carbone et du bore sont en tout point semblables aux clichés des cémentites au bore homogènes obtenues dans la méthode précédente.

Pour des teneurs comprises entre 5 et 9 p. 100 de bore. — La phase ferromagnétique caractérisée par son point de Curie à 542° C fait progressivement place au borure Fe_2B lorsque la teneur en bore tend vers 9 p. 100 (fig. 15 *a*).

Pour des teneurs en bore supérieures à 9 p. 100. — Il se forme uniquement Fe_2B et FeB (fig. 15 *b*).

b) Influence de la concentration en carbone. — La concentration en carbone est un facteur secondaire. Si la teneur en bore est inférieure à 5 p. 100 le fait de réduire trop la teneur en carbone favorise la formation de Fe_2B : la quantité de carbone n'est plus suffisante alors pour assurer la formation complète de carboborure. L'analyse met alors en évidence trois phases : le fer, le carboborure caractérisé par un point de Curie à 542° C et le borure Fe_2B. Une augmentation de la teneur en carbone n'apporte aucune modification aux résultats que nous avons observés dans le cas particulier où la teneur en carbone égale 6,68 p. 100.

4. **Préparation de cémentites au bore à partir des borures.** — Un mélange de fer, de carbone et de Fe_2B porté 8 jours à 1 000° C donne naissance à des cémentites au bore à point de Curie voisin de 542° C. La teneur en bore du mélange total reste le facteur déterminant qui fixe les résultats finaux. Ils rappellent très exactement ceux de nos essais précédents où l'on partait de fer, de carbone et de bore. La transformation du borure Fe_2B en cémentite au bore devient totale si sa concentration dans le mélange initial est suffisamment faible.

5. **Conclusion.** — Il existe des cémentites au bore qui contiennent au maximum 5 p. 100 de bore. On peut les obtenir :

à partir du carbure Fe_3C sous l'action du bore,
à partir des éléments constitutifs fer-carbone-bore,
à partir du borure Fe_2B par l'action simultanée du fer et du carbone.

Cependant le mécanisme de formation des cémentites au bore diffère avec les méthodes. Dans la première méthode, la structure de la cémentite est respectée au cours de la boruration. Au contraire cette structure doit se former à partir des éléments fer-carbone-bore dans la deuxième méthode. Dans un premier temps le bore plus réactif que le carbone donne rapidement des borures avec le fer ; dans un second temps plus long sous l'effet de la diffusion simultanée du fer et du carbone le borure se transforme progressivement en cémentite au bore. Ce mécanisme explique que l'on obtienne des résultats identiques en partant de mélanges fer-carbone-bore ou de mélanges Fe_2B-fer-carbone. Il explique également le fait qu'il se forme des cémentites borurées au maximum caractérisées par un point de Curie voisin de 542° C.

C. — Analyse structurale et magnétique des cémentites au bore. Détermination de leur teneur en bore.

Nous avons préparé une série de cémentites au bore par les méthodes que nous venons d'indiquer. L'analyse thermomagnétique et la diffraction aux rayons X donnent les résultats suivants :

1. **Variation de la température du point de Curie.** — L'augmentation de la teneur en bore fait croître le point de Curie de la cémentite de 214° à 542°C. La température des points de Curie de nos échantillons a été mesurée avec une précision de l'ordre du degré.

2. **Variation de la maille cristalline.** — Nous avons mesuré au microphotomètre pour chaque échantillon magnétique caractérisé par son point de Curie la position des raies de diffraction par rapport aux raies de diffraction d'un corps étalon le ClNa. Nos clichés furent obtenus sur monochromateur à lame courbe réglé sur la longueur d'onde K_α du fer (fig. 16). Les paramètres sont mesurés en angströms avec une précision de l'ordre du millième d'angström.

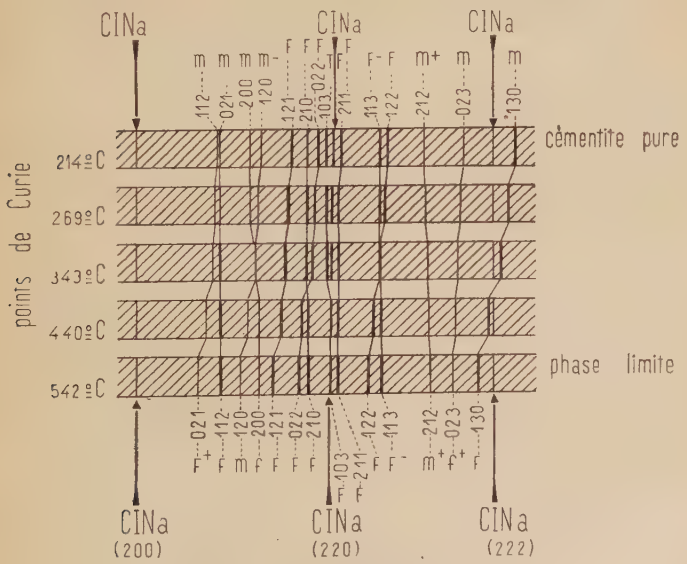


Fig. 16. — Cémentites au bore : d'après des clichés de diffraction aux rayons X tirés sur monochromateur à lame courbe avec étalon de ClNa ($\lambda = K\alpha$ du fer).

Pour chaque cliché la succession des distances réticulaires mesurées s'accorde bien avec les distances calculées pour une maille de symétrie orthorhombique. La maille orthorhombique de la cémentite subit des variations appréciables de paramètres cristallins. Les paramètres a et c diminuent légèrement alors que le paramètre b subit une augmentation relativement importante de l'ordre de 0,300 Å (tableau IV, fig. 17, 18 et 19).

TABLEAU IV

Cémentites au bore :
Paramètres cristallins en fonction de leur point de Curie.

	Cémentite de départ					Phase limite
Point de Curie	214° C	269° C	343° C	440° C	522° C	542° C
a Å	4,526	4,513	4,495	4,479	4,465	4,463
b Å	5,087	5,138	5,198	5,279	5,348	5,364
c Å	6,744	6,726	6,702	6,680	6,669	6,665
b/a	1,124	1,139	1,157	1,179	1,198	1,202
c/a	1,490	1,490	1,491	1,492	1,494	1,493

Les paramètres sont exprimés en Å vrais.

Au cours de la boruration, la succession des plans réticulaires de la cémentite subit des changements importants (fig. 16). A première vue les clichés diffèrent beaucoup, cependant les intensités de raies qui caractérisent les mêmes plans réticulaires subissent des variations trop faibles pour correspondre à une modification sensible du motif cristallin. La déformation du réseau métallique se résume à quelques légères translations suivant les axes cristallographiques.

3. **Détermination précise de la limite de solubilité du bore dans la cémentite.** — Une détermination précise de la teneur en bore nécessite quelques précautions si l'on veut ne pas commettre d'erreurs systématiques et donner des résultats par excès. Nous n'avons pas fait appel à l'analyse chimique mais nous avons basé nos méthodes de détermination de la teneur en bore sur les modes de préparation des cémentites.

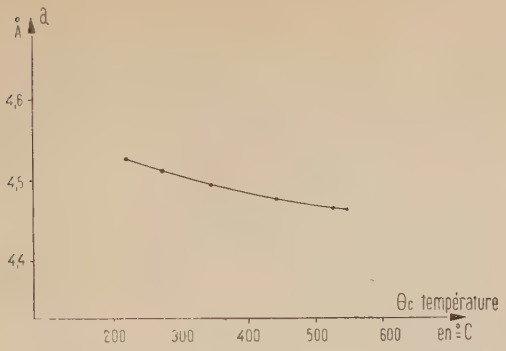


Fig. 17. — Variation du paramètre *a* des cémentites au bore en fonction du point de Curie.

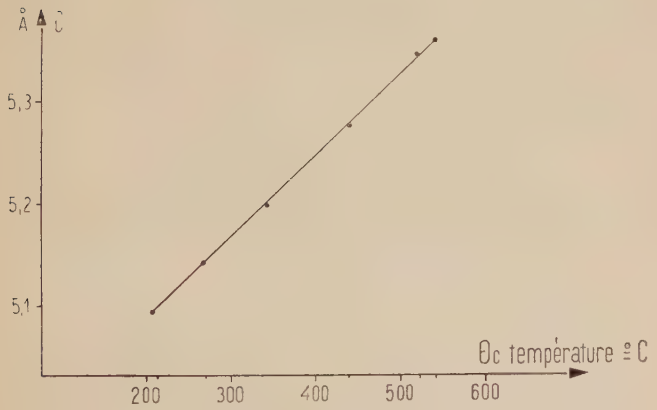


Fig. 18. — Variation du paramètre *b* des cémentites au bore en fonction du point de Curie.

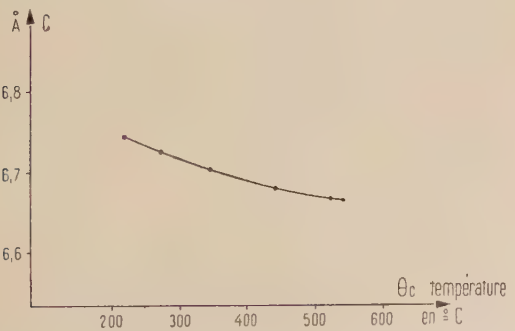


Fig. 19. — Variation du paramètre *c* des cémentites au bore en fonction du point de Curie.

a) Méthode basée sur la préparation des cémentites a partir de mélanges fer-carbone-bore. — On sait que l'on obtient par cette méthode une cémentite riche en bore dont le point de Curie se situe à 542° C accompagnée de fer ou de Fe_2B suivant que l'on se trouve de part et d'autre de la teneur maximum au bore. Comme l'analyse thermomagnétique décèle facilement le fer et le borure Fe_2B, il est possible de déterminer la solubilité limite du bore dans la cémentite.

A des mélanges fer-carbone dans les proportions stœchiométriques de la cémentite, on ajoute des quantités de bore croissantes de 0,1 en 0,1 p. 100 depuis 4,5 jusque 6,0 p. 100. Après 15 jours de chauffage à 1 000° C seul l'échantillon contenant 5,4 p. 100 de bore ne contient ni fer ni Fe_2B. La solubilité du bore dans Fe_3C est donc voisine de cette teneur.

Cependant l'expérience nous a montré que cette méthode de diffusion du bore dans l'état solide appliquée à la préparation de borures définis à partir des proportions stœchiométriques métal-bore ne donne pas lieu à une réaction absolument complète. Le borure Fe_2B préparé de cette façon contient toujours des traces de fer. La réaction ne devient totale qu'avec la fusion du mélange. La détermination de la solubilité du bore dans la cémentite par cette méthode risque donc de donner un résultat par excès.

b) Méthode basée sur la boruration de la cémentite. — La cémentite préparée par synthèse contient des traces de Fe_3O_4 non carburé. Le bore réduit cet oxyde au cours de la diffusion. De ce fait le bore introduit n'entre pas totalement en solution dans la cémentite.

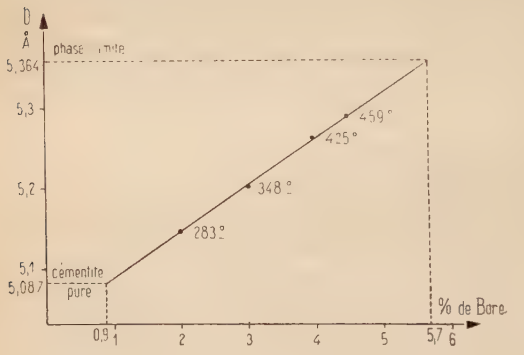


Fig. 20. — Détermination de la solubilité du bore dans la cémentite.

Si nous préparons diverses cémentites au bore par cette méthode à partir d'un même échantillon de cémentite de synthèse, le point de Curie croît linéairement avec la concentration en bore du mélange initial. L'extrapolation de cette courbe (fig. 20) fournit pour la valeur 214° C du point de Curie de la cémentite, la correction de zéro qui tient compte du bore oxydé lors de la réduction de l'oxyde résiduel Fe_3O_4, et éventuellement d'une réaction incomplète du bore.

Cette méthode fixe à 4,8 p. 100 la teneur en bore de la cémentite caractérisée par son point de Curie à 542° C. Cette détermination, par le fait qu'elle tient compte d'erreurs systématiques difficiles à apprécier, nous semble supérieure du point de vue précision à la détermination précédente.

D. — Mécanisme de la mise en solution solide du bore dans la cémentite.

Nous avons vu que les intensités des raies de diffraction étaient peu modifiées au cours de la boruration de la cémentite ; si l'on néglige la faible influence du bore et du carbone dans la diffraction on doit admettre la conservation du réseau du fer dans le motif cristallin des cémentites au bore, à quelques légères translations près suivant les axes cristallographiques.

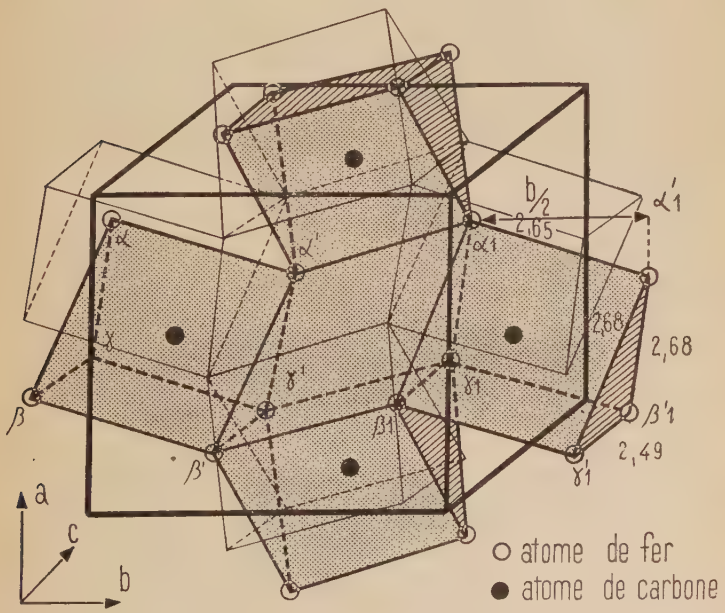


Fig. 21. — Représentation du motif cristallin de la cémentite.

La structure de la cémentite (fig. 21) peut se représenter par des nappes de prismes trigonaux alternativement droits et obliques imbriqués les uns dans les autres. Ces nappes se développent parallèlement

à elles-mêmes dans des plans perpendiculaires à l'axe c. Dans cette représentation les atomes de fer occupent les sommets des prismes et les atomes de carbone viennent se loger dans des sites limités par six atomes de fer, de rayon moyen 0,76 Å, situés au centre des prismes droits.

L'existence dans le motif cristallin de la cémentite d'un autre type de sites de rayon moyen 0,59 Å, situés entre les nappes de prismes a laissé pendant un certain temps un doute sur la position effective des atomes de carbone. En tenant compte de mesures précises des intensités de raies de diffraction (26), du rayon atomique du carbone, de considérations sur le mécanisme de passage de la structure martensite à la structure cémentite (27) on a pu lever l'incertitude sur la position effective des atomes de carbone.

La présence de ces sites dans la structure de la cémentite laisse une possibilité d'insertion aux atomes de bore, possibilité que nous allons examiner.

1. **Possibilité d'insertion des atomes de bore dans la cémentite.** — Le rapport du nombre d'atomes de fer au nombre de lacunes de 0,59 Å de rayon, qui existent dans la maille de la cémentite fait correspondre une lacune à trois atomes de fer Avec l'utilisation de tous les sites, l'insertion serait d'un atome de bore pour trois atomes de fer. La quantité de bore dans la cémentite serait alors égale à :

$$\frac{1B}{3Fe + 1C} = \frac{10,82}{3 \times 55,84 + 12,01} = 6,0 \text{ p. } 100 \text{ du poids de la cémentite.}$$

Nous avons vu que la quantité de bore qui pouvait entrer dans la cémentite était de 4,8 p. 100 du poids de la cémentite. Cela correspond à un taux d'insertion de $\frac{4,8}{6,0} = 80$ p. 100.

Mais le rayon atomique du bore de 0,87 Å paraît bien grand si on le compare au rayon atomique de la lacune 0,59 Å. D'autre part une dilatation des lacunes sous l'effet de l'insertion aurait pour conséquence directe d'écarter les nappes de prismes entre elles et devrait conduire à un allongement de la maille de la cémentite dans la direction de l'axe c. Or nous mesurons au contraire une contraction de 0,080 Å suivant l'axe c quand on passe de la cémentite pure à la cémentite la plus riche en bore.

L'hypothèse de l'insertion du bore dans la cémentite se heurte à des objections sérieuses : il faut examiner une autre possibilité, celle de la substitution.

2. **Possibilité de substitution du bore au carbone.** — L'atome de bore pouvant difficilement se loger à l'intérieur des lacunes de 0,59 Å qui existent dans la structure de la cémentite, il faut examiner l hypothèse où les atomes de bore se substitueraient aux atomes de carbone.

Dans cette hypothèse, l'atome de bore plus gros que celui de carbone doit avoir pour effet de provoquer un allongement du prisme droit qui le contient dans une direction normale aux bases triangulaires plus compactes. Cette dilatation des prismes provoque un allongement de la maille dans la direction de l'axe *b*.

Or, on mesure effectivement un allongement relativement important de 0,280 Å suivant l'axe *b*, effet d'autant plus marqué qu'il s'accompagne de faibles contractions suivant les axes *a* et *c*. Cette dilatation préférentielle dans le sens de l'axe *b* constitue un argument en faveur d'un mécanisme de substitution du bore au carbone. D'autre part, lors de la boruration de la cémentite, il apparaîtrait du carbone libre comme semble l'indiquer la couleur noire que prennent nos échantillons de cémentite après boruration, carbone qui serait chassé par le bore. Ce carbone libre ne peut s'unir au bore, car les conditions thermiques ne permettent pas la formation de B_4C.

La faible contraction mesurée suivant les axes *a* et *c* marque un léger rapprochement des atomes de fer qui forment les bases (fig. 21) des prismes droits et témoigne de liaisons entre atomes de fer plus fortes dues à la présence de bore. Ce pourrait être là l'explication de l'accroissement de stabilité des cémentites au bore.

D'autres preuves viennent à l'appui de ce mécanisme de substitution du bore au carbone. Il est possible de déduire le rayon atomique du bore des variations de paramètres. En effet, d'après ce mécanisme de substitution, une dépendance étroite unit l'accroissement du volume de la maille élémentaire au taux de substitution et aux dimensions de l'atome substitué. Or, avec les faibles variations des paramètres, on peut construire d'une façon simple et suffisammment approchée le motif de la cémentite la plus riche en bore à partir du motif de la cémentite pure et mesurer les dimensions des prismes droits. Si l'on tient compte de la substitution partielle du carbone, l'augmentation de la distance qui sépare le centre des prismes droits aux sommets des six angles dièdres permet de calculer la différence des rayons atomiques du bore et du carbone.

La teneur de 4,8 p. 100 de bore correspond à une substitution à 80 p. 100. Nous mesurons après cette substitution un accroissement de rayon atomique de 0,055 Å. Pour une substitution totale du bore au carbone l'accroissement serait proportionnellement égal à :

$$\frac{0{,}055 \times 100}{80} = 0{,}07 \text{ Å}$$

et correspondrait à la différence des rayons atomiques du bore et du carbone. Si nous attribuons au carbone la valeur généralement admise 0,76 Å pour son rayon atomique, ceci nous conduit à affecter au bore un rayon atomique égal à 0,83 Å. Cette valeur est acceptable si l'on se réfère aux travaux de Kiessling (20) qui attribue au bore un rayon atomique de 0,87 Å.

Enfin cette hypothèse fait correspondre aux carboborures obtenus une formule générale de la forme $Fe_3B_xC_{1-x}$. Avec ces composés qui tiennent des borures par leur stabilité, on s'éloigne du carbure Fe_3C pour se rapprocher d'un borure de fer hypothétique « Fe_3B » qui aurait la structure de la cémentite. L'existence d'un nouveau type de borure de formule générale Me_3B isotype de la cémentite que laisse supposer le borure hypothétique « Fe_3B » se trouve confirmée par la mise en évidence d'un nouveau borure de nickel Ni_3B dont nous donnerons la maille et la structure. Ce nouveau borure Ni_3B apporte un argument supplémentaire en faveur d'un mécanisme de substitution du bore au carbone dans la cémentite.

E. — Interprétation du rôle du bore.

L'étude de la boruration de la cémentite a mis en évidence le rôle très particulier du bore comme un élément de substitution. Les modifications qu'il apporte sur les propriétés structurales de Fe_3C le distingue des autres éléments par l'importance de ses répercussions. Cette action, il la doit à plusieurs facteurs, à son rayon atomique, à l'importance du taux de substitution et à la force des liaisons qu'il contracte avec les métaux. Nous terminerons sur des considérations relatives aux aciers au bore après un examen de chaque facteur.

1. Influence du rayon atomique. — Les conditions nécessaires à la substitution d'un élément au carbone dans la structure de la cémentite limitent le rayon atomique du substituant et réduisent les possibilités aux premiers termes de la classification des éléments. L'azote en insertion ou substitué au carbone n'apporte pas de modification notable aux propriétés structurales de la cémentite. L'explication peut être fournie par la petite taille de l'atome d'azote : au contraire l'atome de bore sensiblement plus gros prend la place de l'atome de carbone en dilatant le réseau que constituent les atomes de fer.

2 Influence du taux de substitution. — A notre connaissance, aucun autre élément ne se substitue aussi fortement dans la cémentite, que cette substitution porte sur le carbone ou le fer. Deux éléments aussi voisins du fer tels le cobalt et le nickel n'atteignent pas un taux de substitution

aussi important. L'influence du bore montre avec quelle précision doivent être dosés des éléments étrangers lors d'une mesure précise des paramètres cristallins de la cémentite et explique les divergences que l'on constate à ce sujet dans la littérature. On peut se rendre compte qu'une concentration en bore de 2/10 000 entache les mesures des paramètres cristallins d'une erreur de l'ordre du millième d'angström.

3. **Influence sur la stabilité.** — La stabilité des borures de fer qui témoigne de liaisons fortes s'oppose à la faible stabilité des carbures de fer. On pouvait s'attendre à une action stabilisante du bore sur la cémentite et c'est bien ce que l'on observe. Les cémentites au bore sont stables au dessus de 1 000° C : elles se forment à cette température par synthèse à partir des éléments fer-carbone-bore. La stabilité des cémentites au bore est à mettre en parallèle avec l'action stabilisante d'autres éléments tels l'azote, le soufre, le manganèse.

4. **Considérations sur les aciers au bore.** — Aux faibles teneurs en bore, le borure Fe_2B n'est pas stable en présence de fer et de carbone, il donne dans ces conditions une cémentite au bore. Les aciers au bore utilisés dans l'industrie contiennent une teneur en bore toujours très faible de l'ordre de 0,003 p. 100. On peut penser que le bore se rassemble dans la cémentite et modifie ses propriétés et son évolution thermique. Dans ce cas un acier à 0,3 p. 100 de carbone verrait la cémentite substituée à 1/100 de bore. Cette hypothèse s'accorde avec le fait que la teneur optimum en bore croît avec la teneur en carbone et pourrait expliquer l'apparition d'une nouvelle phase à la limite des grains d'austénite, phase signalée par divers auteurs. Cette nouvelle phase serait une cémentite au bore (11) (14) (28).

Signalons pour terminer un article de K. G. Carrol, L. S. Darken, E. W. Filer, L. Zwell (29). Ces auteurs chauffent sous vide à 850° C des mélanges de poudres fines d'un ferrobore à 5,7 ou 8,9 p. 100 de bore et d'un alliage Fe — C à 4,4 p. 100 de carbone. Ils observent des changements variables dans la diffraction au cours des premiers jours puis une stabilisation avec un diagramme nouveau après 8 jours de chauffage.

Ils comparent le diagramme X de ce carboborure à ceux des carbures complexes et trouvent une analogie avec les carbures de Westgreen du type $Cr_{23}C_6$. Ce carbure $Cr_{23}C_6$ tolère d'ailleurs jusque 25 p. 100 environ une substitution du fer au chrome. On rencontre également des carbures de ce type dans les systèmes Fe — W — C et Fe — Mo — C : Goldsmith désigne par « Kappa » ces carbures de formule voisine $Fe_{21}Mo_2C_6$ et $Fe_{21}W_2C_6$. Carrol, Darken, Filer et Zwell attribuent une structure cubique au carboborure qui présenterait un paramètre cristallin égal à $10{,}62 \pm 0{,}02$ Å. L'analogie avec les carbures de West-

green leur suggère alors une formule du type $Fe_{23}(C, B)_6$ et ils considèrent qu'ils ont obtenu un carboborure dérivé du carbure de fer hypothétique $Fe_{23}C_6$.

Des essais effectués sous vide à 850° C, portant sur des concentrations en bore et en carbone identiques à celles utilisées par ces auteurs, nous ont toujours donné des carboborures dérivés de la cémentite.

Cependant une certaine analogie dans l'évolution des produits préparés par les auteurs précités avec celle de nos carboborures nous fait penser qu'il s'agit des mêmes phases. Mais comme aucune indication n'est fournie au sujet de la pureté, de la présence possible d'éléments étrangers, il est difficile de pousser la comparaison des produits et facile par contre d'expliquer les divergences.

F. — Conclusion.

L'analyse thermomagnétique, la diffraction X mettent en évidence l'existence de cémentites au bore.

Leurs points de Curie s'élèvent régulièrement et passent de 214° C pour la cémentite pure à 542° C pour la phase limite. Parallèlement les paramètres cristallins subissent des variations appréciables. Le bore joue le rôle d'un stabilisant puissant : sa mise en solution solide dans la cémentite se fait par un mécanisme de substitution du bore au carbone. Le taux de substitution est très important, de l'ordre de 80 p. 100.

La formule générale des cémentites au bore s'écrit :

$$Fe_3B_xC_{1-x} \quad \text{avec} \quad 0 < x < 0{,}8.$$

Si la substitution du bore au carbone était totale au lieu d'être limitée à 80 p. 100 on arriverait à un borure de fer Fe_3B : ce borure est hypothétique mais il laisse entrevoir l'existence d'un nouveau type de borure de formule Me_3B inconnu jusqu'ici.

CHAPITRE III

Détermination de la formule et de la structure d'un nouveau borure Ni_3B.

1. **Introduction.** — Le diagramme Ni-B n'est pas encore parfaitement connu. Parmi les borures de nickel, Ni_2B a été le premier identifié avec certitude par Bjurström (31). Il est isomorphe de nombreux autres borures Fe_2B, Co_2B, Mn_2B, W_2B, Mo_2B, Ta_2B, etc.

Anderson et Kiessling (32) signalent l'existence d'un borure moins riche en bore que Ni_2B, dont ils n'ont pu déterminer la formule et la structure. En 1952, Blum (33) a mis en évidence l'existence de quatre phases au cours de « cémentations » électrolytiques de nickel par le bore et il précise la structure d'un second borure de nickel NiB isomorphe de CrB, TaB, NbB, déjà connus et étudiés par Kiessling.

Nous avons entrepris (35) une étude systématique du diagramme Ni-B pour des concentrations en bore inférieures à 10 p. 100, en vue de caractériser le borure de nickel signalé par Kiessling.

Le bore utilisé est à 99,5 p. 100 de pureté, il est pulvérulent. Le nickel a été obtenu par réduction d'oxyde de nickel très pur dans l'hydrogène vers 550° C. Il se présente sous forme d'une poudre très fine.

2. **Préparation et détermination de la formule d'un nouveau borure de nickel.** — Des proportions variables de nickel et de bore intimement mêlées au mortier ont été portées à 750° C sous vide dans des ampoules de silice. Nous avons préparé quatre mélanges avec des proportions telles que le rapport du nombre d'atomes de bore au nombre d'atomes de nickel soit respectivement égal aux rapports simples suivants :

$$1/4, \quad 1/3, \quad 2/5, \quad 1/2.$$

La diffusion est pratiquement terminée, après 3 jours à 750° C, les échantillons obtenus ont été soumis à l'analyse thermomagnétique et étudiés par diffraction X.

Les résultats sont les suivants :

Échantillon 1 : $B/Ni = 1/4$. — Le produit est ferromagnétique, l'analyse thermomagnétique montre l'existence d'une seule phase ferromagnétique, le nickel. La diffraction X indique la présence de nickel en quantité importante. De nombreuses raies de diffraction beaucoup plus faibles en intensité que les raies du nickel révèlent l'existence d'une phase différente de Ni_2B. Nous conviendrons d'appeler θ cette nouvelle phase.

Échantillon 2 : $B/Ni = 1/3$. — Le produit est très légèrement ferromagnétique, l'analyse thermomagnétique décèle la présence d'une faible quantité de nickel. La diffraction X sur monochromateur confirme la présence de traces de nickel à côté de la phase θ devenue prépondérante.

Échantillon 3 : $B/Ni = 2/5$. — Le produit n'est pas ferromagnétique. La diffraction X montre la présence de la phase θ et de la phase Ni_2B. Les intensités de raies de diffraction des deux phases θ et Ni_2B sont du même ordre de grandeur.

Échantillon 4 : B/Ni = 1/2. — Le produit n'est pas ferromagnétique. Son cliché en rayonnement monochromatisé sur lame courbe montre uniquement les raies du borure Ni_2B reconnaissable du fait de la similitude de son diagramme avec celui de Fe_2B.

Il résulte de ces essais que le mélange 2 a une composition très voisine des proportions stœchiométriques de la phase θ. La combinaison du bore et du nickel réalisée par diffusion n'est pas absolument complète, il reste des traces de nickel que décèlent l'analyse thermomagnétique et la diffraction X mais l'échantillon porté à plus haute température fond avant 1 100° C et donne au refroidissement un produit non ferromagnétique. Les rayons X montrent que l'on a uniquement la phase θ. On peut conclure que cette phase θ est un borure de formule Ni_3B.

3. **Propriétés physiques de Ni_3B.** — Ni_3B a un aspect métallique. Susceptible d'un beau poli, il possède l'éclat du nickel. C'est un composé dur et cassant. Voici quelques caractéristiques physiques :

— dureté Vickers déduite de l'essai de microdureté : 920-930,
— résistivité : $2{,}55.10^{-7}$ ohm.mètre,
— densité : $8{,}15 \pm 0{,}05$,
— point de fusion : 1 050° C.

4. **Structure de Ni_3B.** — *a*) Généralités. — A notre connaissance, l'existence de borures du type Me_3B n'a pas été établie de façon certaine, Ni_3B serait le premier borure de ce type. Une étude préalable des cémentites au bore a facilité la détermination de la structure. En effet, les carboborures de fer gardent la structure de la cémentite malgré une substitution de 80 p. 100 du bore au carbone. La comparaison directe des diagrammes de diffraction de Ni_3B et du carboborure de fer limite montre une grande analogie. Il paraît donc logique d'envisager l'isomorphisme de Ni_3B et de Fe_3C.

b) Dépouillement du diagramme Debye-Scherrer. — Des diagrammes de poudres ont été réalisés en rayonnement monochromatisé sur lame courbe avec étalon de ClNa. Le dépouillement de ce diagramme se fait très exactement en admettant que Ni_3B est du type cémentite. Les raies de diffraction correspondent à une maille de symétrie orthorhombique.

Tableau V

Spectre de diffraction de Ni_3B

(d'après des clichés DS sur monochromateur à lame courbe).

La précision des mesures après enregistrement microphotométrique est de l'ordre du millième d'angström (tableau V).

hkl	Int. obs.	d^* mesurées	d calculées
002	tf		3,3075
111	tf		2,9966
020	tf		2,6115
021	m	2,4285	2,4291
112	F	2,3581	2,3577
120	m	2,2447	2,2447
200	f	2,1954	2,1959
121	F	2,1255	2,1257
022	F	2,0496	2,0496
210	F	2,0236	2,0243
103	F	1,9707	1,9705
211	F	1,9361	1,9357
122	F	1,8570	1,8573
113	F	1,8435	1,8437
202	tf		1,8295
212	m	1,7269	1,7266
023	m	1,6848	1,6848
004	f	1,6538	1,6538
130	m+	1,6182	1,6185
131	f		1,5721
222	tf		1,4983
114	f		1,4839
024	f		1,3972
311	f		1,3787
223	tf		

hkl	Int. obs.
124	tf
312	F
105	tf
232	
140	F
115	m
141	
042	m
313	F
025	m
224	
142	f
233	F
134	
125	F
330	F
215	F
331	m
006	
400	m
410	m
411	F

d^* : distances réticulaires d'après un enregistrement microphotométrique : $\lambda = K_\alpha$ du fer étalon ClNa.

Ni_3B : $a = 4{,}392$ Å, $b = 5{,}223$, $c = 6{,}615$

Les paramètres ont les valeurs suivantes :

$$a = 4{,}392 \text{ Å} \pm 0{,}001,$$
$$b = 5{,}223 \text{ Å},$$
$$c = 6{,}615 \text{ Å}.$$

Ni_3B ne présente pratiquement pas d'écart à la stœchiométrie : les paramètres cristallins conservent les mêmes valeurs dans deux échantillons, l'un plus riche et l'autre moins riche en bore, contenant les phases Ni_2B et Ni_3B d'une part, Ni_3B et Ni d'autre part.

Tableau VI

Spectre de diffraction de Fe_3C.

Fe_3C d'après Hendricks
$a = 4{,}518\ kx$
$b = 5{,}069$
$c = 6{,}736$

hkl	Int.	*hkl*	Int.
002	tf	105	m
112	m	232	f
021	m	115	m
200	f	313	F
120	f	140	F
121	F	141	f
210	F	025	F
022	F	042	tf
103	F	142	F
211	F	125	
113	F	400	F
122	F	215	F
212	m	006	F
004	m	330	F
023		331	m
221	f	410	F
130	f	411	m
131	f	332	f
114	m	242	f
222		412	
311	f	421	m
024	m	206	F
223	f	216	F
124	m	150	f
312	F		

Fe_3C d'après Lipson et Petch
$a = 4{,}5144\ kx$
$b = 5{,}0787$
$c = 6{,}7297$

hkl	Int.
020	1,0
112	14,4
021	
200	6,3
120	5,8
121	14,2
210	15,6
022	14,2
103	23,2
211	12,6
113	7,2
122	9,2
212	3,8
004	3,8
023	
221	1,6
130	4,5

La maille orthorhombique de Ni_3B contient $4Ni_3B$ correspondant à une densité théorique de 8,180, valeur en excellent accord avec la densité expérimentale $8{,}15 \pm 0{,}05$. Notons que la maille élémentaire de la cémentite comporte également $4Fe_3C$.

L'analogie structurale de Fe_3C et Ni_3B est confirmée par une étroite correspondance de leur spectres de diffraction X (tableaux V et VI, fig. 22). Les positions des atomes dans les motifs cristallins de Fe_3C et Ni_3B sont sensiblement identiques.

Le groupe spatial de Ni_3B est V_h^{16} $(p\,b\,n\,m)$. La maille cristalline contient 12 atomes de nickel et 4 atomes de bore définis par les coordonnées :

$$4Ni_{(I)} \qquad \left(uv\,\frac{1}{4};\ \frac{1}{2}-u,\ v+\frac{1}{2},\ \frac{1}{4}\right)$$

Planche II

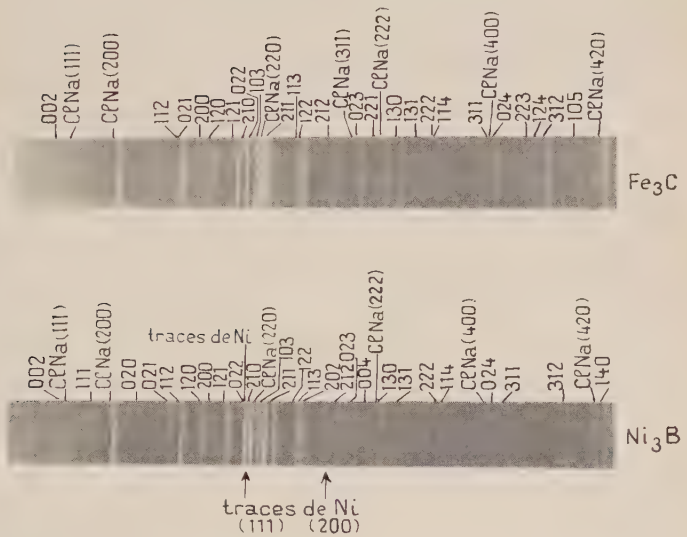


Fig. 22. — Clichés de diffraction de Fe_3C et Ni_3B sur monochromateur à lame courbe
λ $K\alpha$ du fer-étalon CrNa.

avec :

$$u = -0{,}167 \qquad \text{et} \qquad v = 0{,}040$$

$$8\mathrm{Ni}_{(II)} \quad \left(x, y, z : \tfrac{1}{2} - x, y + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} - z\right)$$

$$\left(x, y, z + \tfrac{1}{2}; x + \tfrac{1}{2}, y - \tfrac{1}{2}, z\right)$$

avec :

$$x = 0{,}333 \qquad y = 0{,}175 \qquad z = 0{,}065$$

$$4\mathrm{B} \quad \left(uv\tfrac{1}{4}; \tfrac{1}{2} - u, v + \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{4}\right)$$

avec :

$$u = 0{,}43 \qquad v = -0{,}13.$$

c) Discussion de la structure. — La similitude des mailles de Fe_3C, du carboborure de fer limite $Fe_3B_{4/5}C_{1/5}$ et de Ni_3B apparaît nettement à la confrontation des valeurs des paramètres.

Composé	Paramètre		
	a	*b*	*c*
Fe_3C	4,526	5,087	6,744
$Fe_3B^{0,8}C^{0,2}$ . . .	4,463	5,364	6,665
Ni_3B	4,392	5,223	6,615

L'analogie peut être poussée loin : nous avons expliqué la dilatation préférentielle suivant l'axe *b* dans la structure de la cémentite par le fait de la substitution du bore au carbone. On retrouve un effet semblable dans Ni_3B. Le tableau suivant où l'on compare les rapports *b a* et *c*/*a* fait ressortir l'action du bore et du carbone.

Rapport des paramètres	Cémentite	Carboborure de fer limite	Ni_3B
c/*a*	1,490	1,493	1,506
b/*a*	1,124	1,202	1,189

Les rapports c/a sont voisins dans les trois structures, par contre b/a traduit nettement l'effet du bore lors de la substitution du bore au carbone et distingue le carbure du borure.

Nous avons décrit dans le chapitre précédent (voir fig. 21) le motif cristallin de la cémentite ; le motif de Ni_3B est identique à celui de Fe_3C. Les atomes de bore occupent les centres de prismes sensiblement droits. Les distances Ni Ni varient entre 2,71 et 2,44 Å. La distance moyenne Ni-B est de 2,01 Å (fig. 23).

L'atome de nickel a un rayon de 1,24 Å, l'atome de bore a donc dans cette structure un rayon atomique de 0,77 Å. Cette valeur plus petite que celle généralement admise qui est de 0,87 Å, n'est cependant pas exceptionnelle (1) parmi les borures des métaux de transition. Si l'on se rapporte à la classification des borures des métaux de transition présentée par Kiessling, le composé Ni_3B se classe parmi les borures à atomes de bore « isolés » au même titre que les borures des types Me_4B et Me_2B. Cependant les atomes de bore « isolés » dans les borures des types Me_4B et Me_2B occupent des sites dont les dimensions sont toujours très supérieures aux dimensions de l'atome de bore ; Ni_3B se distingue donc par des distances MeB nettement plus courtes Ce fait est à rapprocher de la symétrie particulière aux borures du type Me_3B, vis-à-vis de l'atome de bore qui porte sur sa couche externe 3 électrons, soit 1 électron par atome métallique. En adoptant les vues de Kiessling (6) nous pourrions l'expliquer par un transfert d'électron du bore vers le réseau métallique.

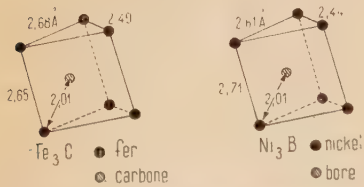


Fig. 23. — Distances interatomiques dans Fe_3C et Ni_3B.

5 **Conclusion.** — L'étude des cémentites substituées au bore nous a conduit au voisinage d'un borure de fer hypothétique « Fe_3B » et nous a permis d'envisager l'existence de nouveaux borures du type Me_3B, isomorphes de la cémentite. Nous avons pu mettre en évidence dans le diagramme Ni B, un nouveau borure Ni_3B isotype de la cémentite.

Avec le carbure Mn_3C dont l'existence est discutée, Ni_3B est à notre connaissance le seul composé AB_3 isomorphe de la cémentite. C'est également le premier cas d'isomorphisme d'un borure et d'un carbure. Ce fait apporte un élément de continuité dans le domaine des semi-métalliques où la taille de l'atome inséré impose des distorsions au réseau métallique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

1° Le borure de fer FeB est un composé ferromagnétique dont le point de Curie se situe à 309° C. Préparé par diffusion du bore dans le fer à 750° C, il présente une forme particulière dénommée FeB α. Cette modification structurale qui n'affecte pas le point de Curie évolue irréversiblement à plus haute température vers la forme stable déjà signalée dans la littérature. Nous avons interprété cette forme α comme le résultat d'imperfections cristallines dues à des permutations entre atomes de fer et atomes de bore. L'évolution vers la forme stable obéirait à la tendance manifestée par les atomes de bore à s'unir pour former des chaînes.

La substitution du cobalt au fer dans FeB donne une suite continue de solutions solides ferromagnétiques du côté de FeB, paramagnétiques lorsqu'on s'approche de CoB. Leurs points de Curie s'échelonnent sur plusieurs centaines de degrés.

2° Les carboborures de fer qui dérivent de la cémentite s'obtiennent par diffusion du bore dans la cémentite à 600° C, par l'action simultanée du fer et du carbone sur le borure Fe_2B, par combinaison directe des éléments fer, carbone, bore à 1 000° C. Le bore est un élément stabilisant de Fe_3C.

L'action du bore est marquée par des répercussions très fortes sur les caractéristiques de la cémentite. Le point de Curie passe de 214° C à 542° C Les paramètres cristallins varient fortement avec conservation de la structure initiale de la cémentite. D'une étude structurale, il résulte que le bore se substitue au carbone dans Fe_3C. Le taux de substitution maximum est de l'ordre de 80 p. 100. Les cémentites au bore de formule générale $Fe_3B_xC_{1-x}$ s'étendent de Fe_3C à $Fe_3B_{0,8}C_{0,2}$. Le carboborure de fer limite s'approche d'un borure de fer hypothétique « Fe_3B » et laisse entrevoir la possibilité d'existence de borures du type Me_3B isomorphes de la cémentite.

3° Nous avons mis en évidence l'existence d'un nouveau borure Ni_3B isomorphe de la cémentite, paramagnétique, dont nous avons déterminé les paramètres et quelques propriétés physiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Kiessling. — *Act. Chem. Scand.*, 1950, **4**, 209-227.
(2) Moissan. — *Bull. Soc. Chim.*, 1895, **3**, 138-156.
(3) Moissan. — *C. R.*, 1895, **120**, 173.
(4) Binet du Jassoneix. — *C. R.*, 1907, **145**, 127.

(5) Binet du Jassoneix. — *Thèse Paris*, 1909.
(6) Wever et Müller. — *Z. Anorg. Chem.*, 1930, **192**, 317.
(7) Bjurstrom et Arnfelt. — *Z. physik Chem.*, 1929, B **4**, 469.
(8) Hägg. — *Z. physik Chem.*, 1930, B **11**, 152.
(9) Hendricks et Kosting. — *Z. Krist.*, 1930, **74**, 511.
(10) N. F. Tisdale. — *Iron Steel*, 1943, **16**, 443-446.
(11) R. A. Grange, T. M. Garvey et N. J. Kearny. — *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1946, **37**, 136-191.
(12) G. P. Contractor et J. S. Vatchagandhy. — *Metal Treatm.*, G.-B., 1947, **14**, 3-19.
(13) M. C. Udy. — *Metal Progress*, U. S. A., 1947, n° 2, 257-264.
(14) W. F. Toerge. — *Steels*, U. S. A., 1947, **121**, 93-104.
(15) T. G. Digges, C. R. Irish et N. L. Carville. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, U. S. A., 1948, **41**, n° 6, 545-574.
(16) T. G. Digges et F. M. Reinhart. — *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, U. S. A., 1947, **39**, 67-131.
(17) G. Joly. — *Fonderie Fr.*, 1947, n° 21, 812.
(18) *Steel Progress*, U. S. A., 1948, **34**, 144-146.
(19) *Jernkontor. Ann.*, 1945, **64**, 129, 166-170.
(20) *Industr. Meat*, U. S. A., avril 1948, **15**, 624-630.
(21) *Steel*, U. S. A., 1949, **124**, n° 23, 105-138.
(22) Portevin, Bastien et Guillet fils. — *C. R.* 1939, **346**, 208.
(23) Bernier. — *Thèse Lille.*
(24) Drain. — *Thèse Lille.*
(25) Bridelle. — *Thèse Lille.*
(26) H. Lipson et N. J. Petch. — *J. Iron and Steel Inst.* (London), septembre 1940.
(27) W. Hume-Rothery, G. V. Rayner et A. T. Little. — *J. Iron and Steel Inst.* (London), 1942, **15**, 318.
(28) N. F. Tisdale. — *Iron Age*, U. S. A., 1943, **151**, 40-44.
(29) K. G. Carrol, L. S. Darken, E. W. Filer et L. Zwell. *Nature*, G.-B., novembre 1954.
(30) R. Fruchart et A. Michel. — Congrès sur la réactivité dans l'état solide, Madrid, 1956.
(31) T. Bjurström. — *Arkiv. Kem. Mineral. Geol.*, 1933, **11** A, n° 5, 12.
(32) L. H. Anderson et R. Kiessling. — *Act. Chem. Scand.*, 1950, **4**, 160.
(33) Blum. — *J. phys. radium*, 1952, **13**, 430-431.
(34) Hendricks. — *Z. Krist.*, 1930, **74**, 534.
(35) R. Fruchart et A. Michel. — *C. R.*, 1957, **245**, 168-172.

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. Masson.

dépôt légal : 1959, 4e trimestre, n° d'ordre 3159, masson et cie, éditeurs, paris
Printed in France. imprimerie barnéoud s. a. (31.0566), laval, n° 3998. — 11-1959.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 4

Pages

Titre de volume 1

Jean Bernard. — Contribution à l'étude des systèmes constitués par SO_3 gazeux en présence d'anhydride phosphorique et d'anhydride arsénieux. Hypothèses sur le mécanisme des réactions. . 145

Michel Billy. — Préparation et définition du nitrure de silicium . 795

Pierre Bothorel. — Anisotropie moléculaire et orientation des cycles benzéniques dans les molécules polyphényliques. . . . 669

Pierre Bouy. — Réactions dans le trifluorure de brome. Sur quelques sels fluorés de nitrosonium 853

Marc Cachia. — Contribution à l'étude de polytéréphtalates d'éthylène glycol substitués dans le noyau aromatique 5

Marcel Delépine. — Iridodisulfates. Structure. Rectifications. Compléments 1115

Marcel Delépine et Fernande Larèze. — Préparations diverses des iridodisulfates. 1131

Alfred Deschanvres. — Étude sur la filiation dans l'état solide de quelques composés oxygénés du rhénium 1217

Roger Gilbert Douris. — Préparation d'acidylmésodiphénylanthracènes et emploi en synthèse naphtacénique 479

Roger Durand. — Contribution à la connaissance des chromates et bichromates alcalino-terreux 595

Raymonde Durand-Dran. — Étude de la fixation de dérivés halogénés sur les allyl benzènes en présence de peroxydes et cyclisation des composés polyhalogénés obtenus en dérivés naphtaléniques polysubstitués 34

Alfred Erb. — Contribution à la connaissance de la réduction de l'anhydride borique 713

Robert Fruchart. — Contribution à l'étude des cémentites au bore, des borures de fer et du borure de nickel Ni_3B 1247

Pages

Roland Fort. — Les pseudo-esters phénoliques de l'acide hypochloreux : les dérivés de la chloro-4 cyclohexadiène-1-5, one-3 . . . 203

Robert Gay. — Structure et activité œstrogène de nouveaux acides de la série allénolique 995

Maxime Graulier. — Recherches physico-chimiques sur les composés trihalogénés chlore-brome-iode 427

Robert Kohlmuller. — Recherches sur les orthonitrates et sur les orthonitrites de sodium et de potassium 1183

Maurice Lamant. — Application de l'imino-2 cyanocyclopentane à la préparation de diamines-1-3 et de divers hétérocycles . . 87

Maurice Lensen. — Sur la substitution dans quelques ferrites spinelles des ions ferriques par des ions vanadium et gallium trivalents 891

Yves Lepage. — Influence des méthoxyles en 1 et 4 sur la stabilité de la liaison de l'oxygène au carbone chez les photooxydes anthracéniques 1137

Robert Luft. — Orientation de la réaction de β-cétolisation mixte en milieu basique. 745

Wahid V. Malik et S. M. Fazlur Rahman. — Études physico-chimiques sur le tartrate de plomb 657

Yvette Maroni-Barnaud. — Orientations des condensations organomagnésiennes des esters. Nouvelle méthode de synthèse de β-hydroxyesters 249

Gérard Martin. — Synthèses organo-métalliques de cétones éthyléniques 541

François Percheron. — Contribution à l'étude de quelques alcaloïdes de l'Iboga et du Voacanga (Apocynacées). 303

Jacques Perronnet. — Transformations des photooxydes dans la série du naphtacène 365

Gilbert Tourné. — Études sur la réduction des pentoxydes de niobium et de tantale 949

Bernard Trémillon. — Séparation de corps très voisins par développement par déplacement à l'aide des échangeurs d'ions. . . 1055

***

Livres nouveaux. 202

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant :* G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1959, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3159, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3998.— 11-1959.

DATE DUE
GAYLORD
PRINTED IN U.S.A.

3 8198 303 253 254
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO